АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

(J. of Physical chem. U. S. S. R.)

Zhur. fiz. Khim. S. S. S. R.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXII

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1948

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Редакторы

Н. Н. СЕМЕНОВ и М. И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва, 19, Волховка, 14

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. ФТАЛОЦИАНИНЫ

А. Т. Вартанян

Новый класс синтетических красителей — фталоцианинов, систематически исследованный Линстедом совместно с сотрудниками [1,2], представляет большой интерес не только в связи с их применением как красителей, но и для биохимии в виду его близкого структурного сходства с порфиринами, образующими основу для многих важных естественных пигментов (гемоглобин, хлорофилл)*. Линстедом же была предложена структурная формула фталоцианина, схематически изображенная на рис. 1, *а*. Правильность такой структуры была подтверждена исследованиями Робертсона [3] с помощью рентгеновых лучей. Атомы водорода внутри 16-членного кольца не фиксированы у отдельных атомов азота, а расположены таким образом, что каждый из них одновременно принадлежит двум атомам азота.

Вследствие этого расстояние между атомами азота, связанными водородными мостиками, меньше (2,65 Å), нежели между таковыми, не связанными атомами водорода (2,76 Å). С целью полного согласования структурной формулы фталоцианина с результатами химических и физических исследований, Эндерман [4] несколько видоизменяет формулу Линстеда, полагая внутри 16-членного кольца существование не атомов водорода, а протонов и электронов. При этом как протоны, так и электроны располагаются на разных концах 16-членного кольца (рис. 1,*б*). При образовании комплексной соли металла из свободного фталоцианина дважды положительно заряженный ион металла присоединяет оба электрона и вследствие этого становится атомом.

Молекулы фталоцианина и комплексной его соли обладают плоским строением. Фталоцианины некоторых металлов (например, меди и магния) центрально симметричны. Отсюда следует, что атомы этих металлов лежат в той же плоскости, что и четыре атома азота, и координативно четырехвалентные атомы меди и магния равномерно удерживаются четырьмя атомами азота (рис. 1, *в*). Побочные валентные силы внутри 16-членного кольца придают комплексным солям исключительную стабильность.

В 16-членном кольце все связи одинаковой длины (1, 34±0,03 А), и чередования одиночных и двойных связей невозможно обнаружить. Следовательно, большое кольцо фталоцианина и его производных представляет собой резонансный гибрид. Это представление подтверждается также такими фактами, как диамагнитная анизотропия кристаллов фталоцианина [5] и дискретный спектр поглощения [6—10].

Фталоцианины отличаются необычайной стойкостью к нагреванию и свету. При температуре 500—600° многие из них могут быть сублимированы. Они выделяются также своей устойчивостью к химическим воз-

---

* Основным структурным ядром хлорофилла и гемоглобина является порфин. Это соединение состоит из четырех колец пиролла, во всех α-положениях соединенных метиновыми группами.

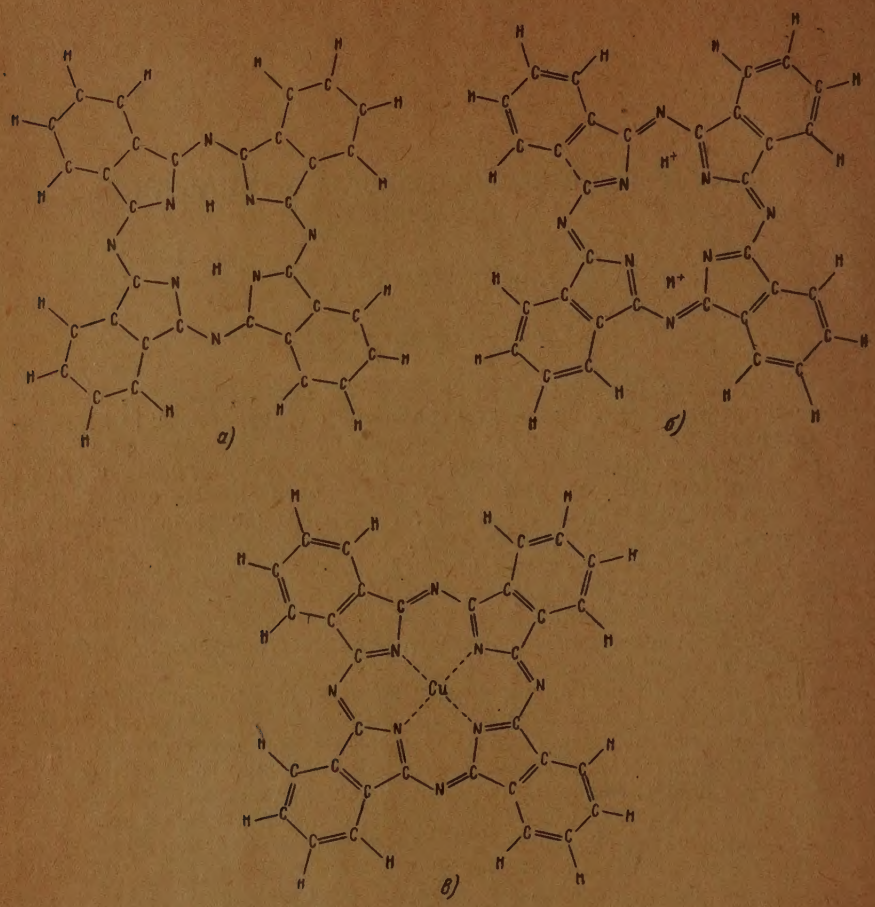


Рис. 1. *а* — структурная формула фталоцианина по Линстеду; *б* — то же по Эндерману; *в* — структурная формула фталоцианина меди

действиям. Эти пигменты фактически не претерпевают на воздухе окислительного разрушения.

Из прочих замечательных свойств фталоцианинов следует упомянуть их каталитические свойства, например, превращение пара-водорода в нормальный [11, 12]. Куком [13] было обнаружено, что фталоцианин железа обладает такими же каталитическими свойствами, как гемин и прочие содержащие железо соединения группы порфирина. Кук, а также Хельбергер и Хевѐр [14] нашли, что фталоцианины магния и цинка примерно при 180° окисляются органическими перекисями с испусканием ярко-красного света (хемилюминесценция). Аналогичные явления были наблюдены и в случае других макроциклических пигментов, содержащих магний и цинк, например, хлорофилла [15, 16]. Флуоресценцию фталоцианинов в растворах наблюдал Евстигнеев [17].

Поскольку электрические свойства фталоцианинов еще не изучены и в наши предыдущие исследования [18] этот класс красителей-пигментов не был включен, мы, учитывая ряд их замечательных свойств, решили распространить исследования также на некоторых представителей этого класса красителей.

В настоящей статье приведены результаты исследования вольтамперной зависимости, а также влияния нагревания и кислорода на электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Описание установки

Установка, на которой изучалась электропроводность фталоцианинов, аналогична той, на которой исследовалась ранее фотопроводимость тонких слоев красителей и которая подробно описана в предыдущей статье [18].

Существенная часть установки представляет собой тонкостенный кварцевый «палец», на нижней части которого нанесены катодным распылением два золотых электрода на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Длина электродов равна 10 мм. Кварцевый палец вставлялся посредством шлифа в стеклянный сосуд, соединенный с высоковакуумной установкой. Такая конструкция прибора позволяла вести наблюдения в вакууме и в атмосфере постороннего газа в температурном интервале от —180° до +200° С.

Наиболее слабые токи измерялись зеркальным гальванометром Гартмана и Брауна чувствительностью $6{,}3\cdot10^{-10}$ А при расстоянии шкалы от зеркала в 4 м. Напряжение измерялось вольтметром класса 0,5.

Кислород добывался из марганцевокислого калия и до впуска в реакционный сосуд в течение нескольких часов выдерживался при температуре жидкого воздуха.

2. Исследованные объекты

Были исследованы: фталоцианин (без металла), фталоцианины меди и магния и растворимый в воде сульфированный фталоцианин. Первые три объекта были химически чистыми; последний — техническим*. Поскольку первые три красителя в обычных растворителях (вода, спирт, эфир, бензол и т. п.) не растворяются, то применявшийся нами ранее способ нанесения слоя, состоящий в быстром осаждении красителя из испаряющегося раствора, здесь не мог быть применен. Поэтому, за исключением сульфированного фталоцианина, слои наносились на кварцевую поверхность растиранием красителя между золотыми электродами. Эти красители-пигменты довольно прочно пристают к кварцу, и легко могут быть получены равномерные прозрачные слои с селективным отражением, характерным для кристаллического состояния. В случае сульфированного фталоцианина слои получались осаждением красителя из испаряющегося водного раствора.

Исследованные слои имели толщину порядка 10—20 μ.

3. Результаты

Темновая проводимость

Все исследованные нами фталоцианины обладают заметной темновой проводимостью. Так как в зависимости от длительности действия поля, продолжительности тренировки слоя в вакууме при высоких температурах и наличия постороннего газа проводимость слоя может претерпевать более или менее значительные изменения, то невозможно говорить об удельной проводимости фталоцианинов, как о физической константе. Тем не менее для целей ориентировки мы приводим (см. таблицу) значения сопротивлений исследованных нами слоев, а также «удельных» проводимостей

Сопротивление слоя и «удельная» проводимость фталоцианинов

Краситель	Сопротивление слоя в омах	«Удельная» проводимость в $ом^{-1}\ см^{-1}$
Фталоцианины (без металла) . .	$1{,}5\cdot10^{10}$	$6{,}7\cdot10^{-8}$
Фталоцианин меди	$2{,}0\cdot10^{10}$	$5{,}0\cdot\ ^{-8}$
Фталоцианин магния	$7{,}0\cdot10^{8}$	$1{,}4\cdot\ ^{-8}$
Фталоцианин сульфированный .	$1{,}0\cdot10^{10}$	$10{,}0\cdot10^{-6}$

* Объекты были любезно предоставлены лабораторией фотобиохимии Института биохимии Акад. Наук СССР.

фталоцианинов для свежих (тренированных до одного часа при 100°) слоев в условиях вакуума.

Из таблицы видно, что, за исключением фталоцианина магния, «удельная» проводимость прочих исследованных фталоцианинов имеет приблизительно одинаковый порядок. «Удельная» проводимость фталоцианина магния по крайней мере на один порядок выше, чем остальных. Ниже мы покажем, что фталоцианин магния и другими свойствами выделяется среди прочих фталоцианинов.

На рис. 2 показано изменение силы тока, проходящего через слой фталоцианина меди, в зависимости от времени нагревания в вакууме при 100°, при непрерывной откачке и постоянно приложенном поле. Из рисунка видно, что даже за 10 час. тренировки в вакууме слой окончательно не стабилизовался. После длительной тренировки слоя в вакууме при 100° изменением проводимости при комнатной температуре вполне можно пренебречь. При температуре в 100° измерения, требующие в целом не более одного часа, также могут быть произведены без учета изменения сопротивления во времени.

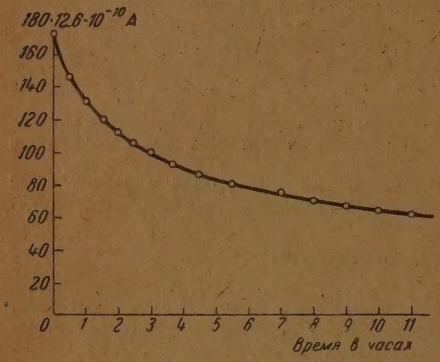


Рис. 2. Изменение силы тока, проходящего через слой фталоцианина меди в зависимости от времени нагревания в вакууме

Следует также заметить, что электропроводность сульфированного фталоцианина сильно зависит от того, приложено поле к слою или нет. Если выключить поле, то первоначальная проводимость достигается лишь спустя некоторое время. При постоянно приложенном поле проводимость, хотя и замедляясь, непрерывно растет.

4. Зависимость силы тока от напряженности поля

Так как зависимость силы тока от напряженности поля была исследована нами не только в вакууме, но и в атмосфере кислорода, и поскольку наличие кислорода в некоторых случаях сказывается на величине электропроводности, то прежде чем излагать результаты настоящего параграфа, мы дадим краткую характеристику влияния кислорода на электропроводность; детально же влияние кислорода будет рассмотрено в § 5.

а) Фталоцианин (без металла). При комнатной температуре присутствие кислорода под давлением в несколько сот миллиметров Hg не сказывается на электропроводности фталоцианина. Длительное нагревание при 100° и освещение в атмосфере кислорода также не вызывают сколько-нибудь значительных изменений.

б) Фталоцианин меди. При комнатной температуре фталоцианин меди ведет себя аналогично фталоцианину без металла, но если в присутствии кислорода нагреть или осветить слой фталоцианина меди, то его электропроводность резко возрастает. При одновременном освещении и нагревании проводимость может возрасти в десятки раз.

в) Фталоцианин магния. В отличие от предыдущих красителей, электропроводность фталоцианина магния в присутствии кислорода возрастает уже при комнатной температуре. Нагревание слоя в присутствии кислорода ведет к увеличению проводимости в сотни раз.

г) Сульфированный фталоцианин. Как и в случае свободного от металла фталоцианина, при комнатной температуре присутствие кислорода не сказывается на электропроводности этого красителя. Нагревание и ос-

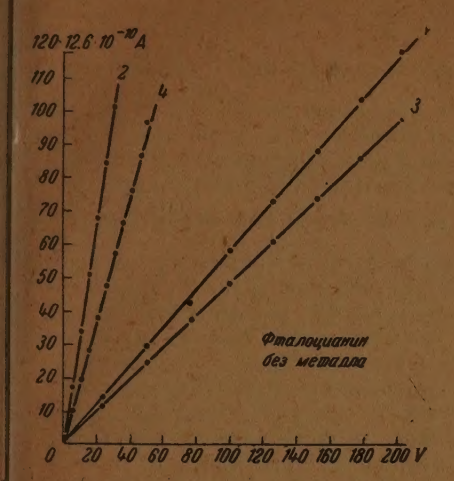


Рис. 3. Вольтамперная характеристика фталоцианина:

1 — в вакууме при 22° (значения силы тока увеличены в 10 раз); *2* — в вакууме при 100°; *3* — в атмосфере кислорода ($p = 460$ мм) при 68°; *4* — в атмосфере кислорода ($p = 460$ мм) при 100°

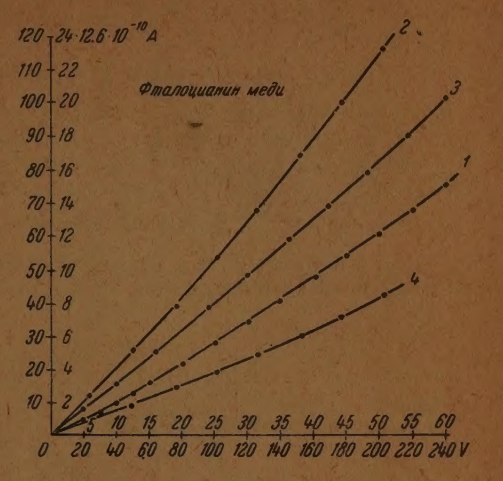
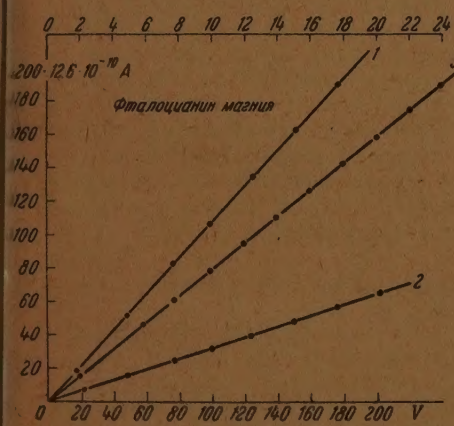


Рис. 4. Вольтамперная характеристика фталоцианина меди в вакууме:

1, *2* — при 100° (шкалы — левая и нижняя); *3* — при 100° (шкалы — правая и верхняя); *4* — при 20° (шкалы — правая и нижняя)



ис. 5. Вольтамперная характеристика фталоцианина магния:

, *2* — в вакууме при 20°(нижняя школа); *3* — в тмосфере кислорода ($p = 320$ мм) при 20° (верхняя шкала)

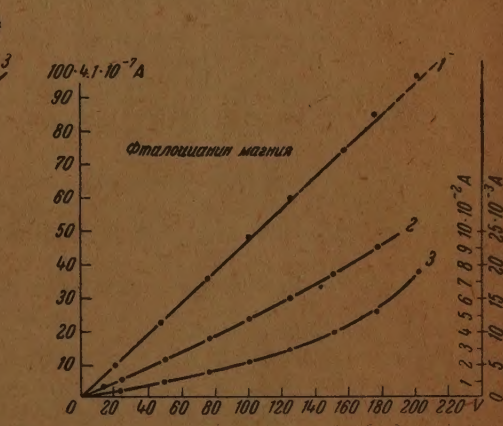


Рис. 6. Вольтамперная характеристика фталоцианина магния после обработки слоя кислородом ($p = 320$ мм) при 100°:

1 — в течение 1 часа; температура слоя 22° (шкала 10^{-7} А); *2* — в течение 2 час.; температура слоя 100° (шкала 10^{-3} А); *3* — в течение 4 час.; температура слоя 100° (шкала 10^{-3} А)

вещение в присутствии кислорода также не сильно сказывается на проводимости сульфированного фталоцианина.

Для фталоцианина зависимость силы тока от напряжения показана на рис. 3—7.

Из рис. 3 видно, что при напряженности поля до 3000 $\frac{V}{см}$ закон Ома в случае фталоцианина выполняется с точностью до 2—3%. В случае же фталоцианина меди (рис. 4) наблюдаются значительные отклонения в сторону более быстрого возрастания силы тока. При комнатной температуре эти отклонения становятся особенно заметными при напряженностях поля выше 500 $\frac{V}{см}$. Для фталоцианина магния закон Ома хорошо выполняется и в вакууме и в атмосфере кислорода, если только в последнем случае слой не подвергался длительному нагреванию (рис. 5); в противном случае наблюдается весьма сильное отклонение от линейной зависимости (рис. 6). Для сульфированного фталоцианина получение вольтамперной характеристики представляет значительные трудности, поскольку его проводимость при постоянно приложенном поле, хотя и замедляясь, все же непрерывно растет. Поэтому точки, полученные при последовательном возрастании и уменьшении напряженности поля, ложатся на разные кривые (гистерезис). В этих измерениях содержится неопределенность в отношении момента отсчета. Только после длительной тренировки в вакууме при 100° эти затруднения могут быть до некоторой степени устранены. Полученные кривые показаны на рис. 7. Отсчеты производились после того, как при данной напряженности не наблюдалось в течение пяти минут заметного возрастания тока. В случае сульфированного фталоцианина также наблюдается отклонение от закона Ома.

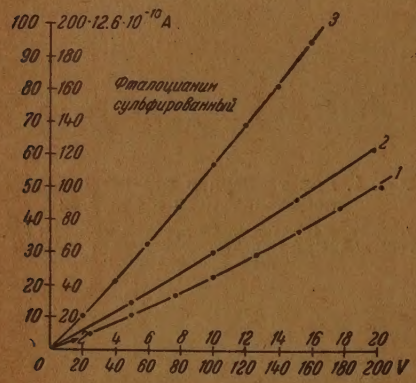


Рис. 7. Вольтамперная характеристика сульфированного фталоцианина:

1 — в вакууме при 22° (шкалы — левая и нижняя); *2* — в вакууме при 100° (шкалы — правая и верхняя); *3* — в атмосфере кислорода ($p = 260$ мм) при 100° (шкалы — правая и верхняя)

5. Зависимость электропроводности от температуры

В подавляющем большинстве случаев электропроводность фталоцианинов исследовалась в температурном интервале от 0° до 100°, а в отдельных случаях слои испытывались в интервале от — 80° до + 200°. При температурах ниже — 100° электропроводность слоев была настолько мала, что нашим прибором она не могла быть надежно измерена.

Все исследованные фталоцианины имеют положительный температурный коэффициент проводимости (рис. 8—12). Для фталоцианина характерно почти полное совпадение кривых, полученных в вакууме и в атмосфере кислорода (рис. 8).

На рис. 9 приведены кривые, полученные для фталоцианина меди в вакууме и в атмосфере кислорода, после многочасового нагревания при 100°. Для удобства сравнения результатов в каждом опыте напряжение бралось таким, чтобы отклонение при 100° было на всю шкалу гальванометра.

Все четыре кривые относятся к одному и тому же слою. По мере тренировки слоя в вакууме его сопротивление увеличивается. Несмотря

на то, что при 100° точки кривых *1* и *2* почти совпадают, в целом кривая *1* расположена выше кривой *2*. Кривая *3* относится к слою, обработанному кислородом. Она расположена над кривой *1*. Откачка кислорода и последующая обработка слоя в вакууме при 100° приводит к увеличе-

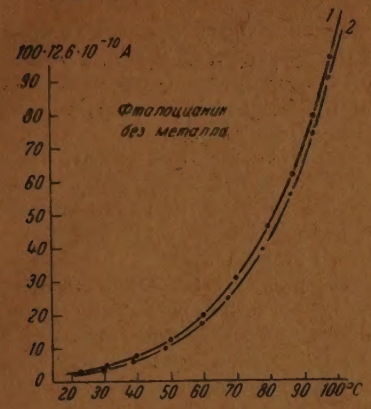


Рис. 8

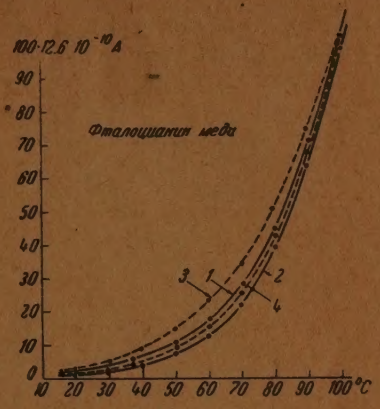


Рис. 9

Рис. 8. Изменение электропроводности фталоцианина при нагревании:

1 — в вакууме; *2* — слой в течение 2 час. находился в атмосфере кислорода ($p = 460$ мм) при 100°

Рис. 9. Изменение электропроводности фталоцианина меди при нагревании:

1 — слой в течение 4 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 70 V; *2* — слой в течение 17 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 250 V; *3* — слой в течение 12 час. находился в атмосфере кислорода ($p = 240$ мм) при 100°; напряжение 35 V; *4* — слой после откачки кислорода в течение 3 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 200 V

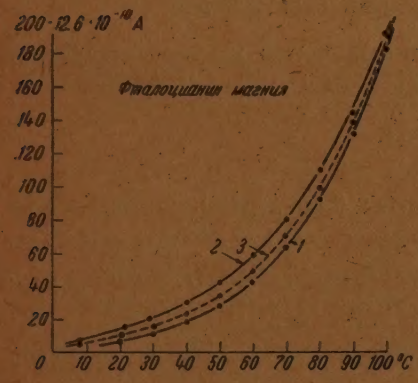


Рис. 10

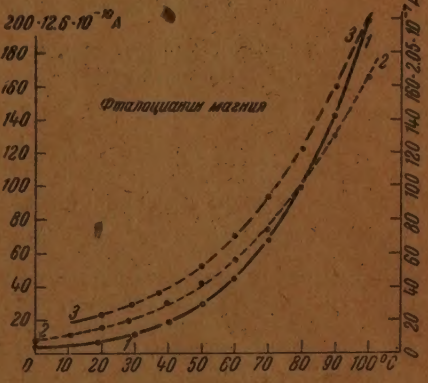


Рис. 11

Рис. 10. Изменение электропроводности фталоцианина магния при нагревании:

1 — слой в течение 90 мин. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 12 V; *2* — слой в течение 2 час. находился в атмосфере кислорода ($p = 10$ мм) при 100°; напряжение 1 V; *3* — слой, после откачки кислорода в течение 4 час., тренировался в вакууме при 100°; напряжение 2,4 V

Рис. 11. Изменение электропроводности фталоцианина магния при нагревании:

1 — слой в течение 3 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 22 V (левая шкала); *2* — слой в течение 1 час. находился в атмосфере кислорода ($p = 320$ мм) при 100°; напряжение 0,25 V (левая шкала); *3* — слой после откачки кислорода в течение 20 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 19 V (правая шкала)

нию сопротивления и снижению всей кривой (кривая *4*). Последняя расположена ниже даже кривой *1*.

В случае фталоцианина магния целесообразно различать поведение этого красителя при давлениях кислорода порядка 10 мм и в несколько сот миллиметров.

Из рис. 10 видно, что при малых давлениях кислорода фталоцианин магния ведет себя аналогично фталоцианину меди. При больших давлениях кислорода фталоцианин магния претерпевает необратимые изменения (рис. 11).

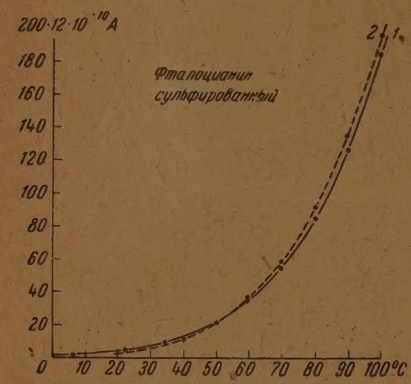


Рис. 12. Изменение электропроводности сульфированного фталоцианина при нагревании:

1 — слой в течение 2 час. тренировался в вакууме при 100°; напряжение 50 V; *2* — слой в течение 1 час. находился в атмосфере кислорода ($p=22$ мм) при 100°; напряжение 50 V.

Из этого рисунка видно, что, во-первых, кривая *2* пересекает кривую *1* и, во-вторых, кривая *3* по своему характеру ближе к кривой *2*, нежели к кривой *1*.

На рис. 12 показано изменение силы тока при нагревании слоя сульфированного фталоцианина. Как видно из рисунка, присутствие кислорода в этом случае, как и в случае фталоцианина (без металла), слабо сказывается на общем ходе кривой. Однако следует отметить пересечение кривых *1* и *2*, причем их взаимное расположение противоположно расположению аналогичных кривых фталоцианина магния (рис. 11, кривые *1* и *2*). Кривая, полученная после откачки кислорода и последующей обработки слоя в вакууме при 100°, почти полностью совпадает с кривой *1*, и на рис. 12 она не показана.

ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, зависимость электропроводности полупроводников от температуры выражается формулой Вант-Гоффа:

$$\sigma = A\, e^{-\frac{U}{2kT}},$$

где U — энергия диссоциации электрона (или дырки). Согласно этой формуле, между $\lg \sigma$ и $\frac{1}{T}$ должна существовать линейная зависимость. Определяя угловые коэффициенты прямых, мы находим U. Если примеси вносят дополнительные уровни, то следует ожидать изменения константы U.

На основании данных рис. 8—12 сделано такое построение. Результаты приведены на рис. 13—16*. Мы видим, что во всех случаях линейная зависимость между $\lg \sigma$ и $\frac{1}{T}$ довольно хорошо подтверждается в широком температурном интервале.

Из рис. 13 видно, что в случае фталоцианина как в вакууме, так и в атмосфере кислорода давлением в 460 мм прямые имеют почти одинаковый наклон. Из этого явствует, что наличие кислорода почти не влияет на величину энергии отрыва электронов во фталоцианине. Вычисленная из наклона прямых константа U в среднем равна 0,87 eV. Если же учесть

* На рис. 13—16 по оси ординат отложены значения логарифма величины, пропорциональной проводимости.

незначительное влияние кислорода, то наличие его ведет к увеличению значения U на 0,03 eV ($U = 0{,}9$ eV).

В отличие от фталоцианина, энергия отрыва электрона во фталоцианине меди зависит от количества сорбированного кислорода (рис. 14). По мере удаления кислорода из слоя энергия U растет, примерно, от 0,9 eV (прямая *1*) до 1,1 eV (прямая *2*). При наиболее полном удалении кислорода энергия U была равна 1,2 eV. Под влиянием кислорода энер-

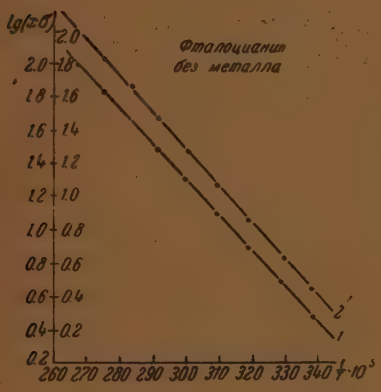


Рис. 13

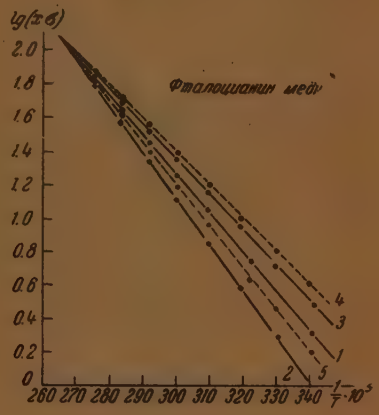


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость lg ($x\sigma$) в функции $\frac{1}{T}$:

1 — в вакууме (левая шкала); *2* — в атмосфере кислорода ($p = 460$ мм, правая шкала)

Рис. 14. Зависимость lg ($x\sigma$) в функции $\frac{1}{T}$:

1 — в вакууме после 4 час. откачки при 100°; *2* — в вакууме после 17 час. откачки при 100°; *3* — в атмосфере кислорода ($p = 420$ мм) после 12 час. нагревания при 100°; *4* — в атмосфере кислорода ($p = 420$ мм) после 12 час. нагревания при 100° и 3 час. освещения лампой на 2000 W; *5* — в вакууме после откачки кислорода и тренировки в вакууме при 100° в течение 3 часов

гия U падает до 0,82 eV (прямая *3*). В этом случае линейная зависимость lg σ в функции $\frac{1}{T}$ была проверена в температурном интервале от — 30° до 100°. Интенсивное освещение (35000 люксов), повидимому, несколько ускоряет процесс, вызывающий уменьшение U, и после 3 час. освещения при температуре слоя 100° энергия U стала равной 0,77 eV (прямая *4*). После откачки кислорода и тренировки слоя в вакууме в течение 3 час. при 100° энергия U возросла с 0,77 eV до 1,0 eV (прямая *5*).

Следует заметить, что освещение не только способствует быстрому уменьшению U в присутствии кислорода, но и его быстрому возрастанию при откачке. Действие света, повидимому, сводится к дополнительному нагреванию слоя. Таким образом, в случае фталоцианина меди мы имеем дело с обратимым процессом, сводящимся к образованию соединения, легко распадающегося при нагревании в вакууме.

Обнаруженное для фталоцианина меди уменьшение энергии U в результате обработки слоя кислородом более отчетливо проявляется в случае фталоцианина магния. Для свежего слоя фталоцианина магния в вакууме энергия U равна 0,78eV (рис. 15, прямая *1*). Присутствие кислорода при комнатной температуре обусловливает возрастание проводи-

мости. Однако этот процесс в большей мере является обратимым. Нагревание слоя в присутствии кислорода ($p \sim 10$ мм) приводит к значительному уменьшению энергии U. Из наклона прямой *2* она определена в 0,62 eV. Последующая откачка кислорода и длительная тренировка слоя в вакууме при 100° приводит к частичному восстановлению ($U = 0{,}72$ eV) прежней проводимости (прямая *3*). В атмосфере кислорода давлением в 320 мм энергия U падает до 0,47 eV (прямая 5). Последующая откачка и длительная тренировка слоя приводят к небольшому увеличению энергии U (0,53 eV, прямая *6*).

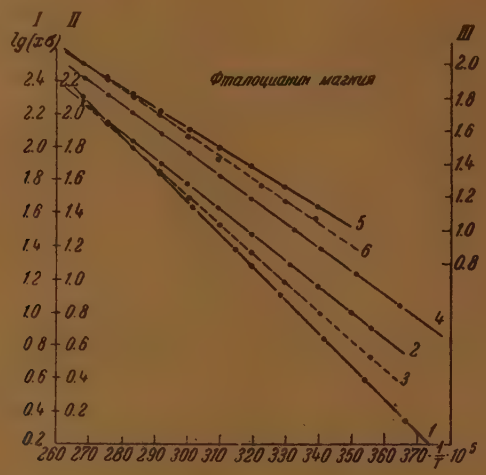


Рис. 15. Зависимость lg ($x\sigma$) в функции $\frac{1}{T}$:

1 — в вакууме после 3 час. откачки при 100° (шкала *I*); *2* — в атмосфере кислорода ($p = 10$ мм после 2 час. нагревания при 100° (шкала *I*); *3* — в вакууме после откачки кислорода ($p = 10$ мм и тренировки слоя в вакууме при 100° в течение 4 час. (шкала *I*); *4* — в атмосфере кислорода ($p = 320$ мм), после 1 час. нагревания при 100° (шкала *II*); *5* — в атмосфере кислорода ($p = 320$ мм) после 5 час. нагревания при 100° (шкала *III*); *6* — в вакууме после откачки ($p = 320$ мм) и тренировки в вакууме при 100° в течение 20 час. (шкала *III*).

Избавиться от влияния кислорода не удается, даже если тренировку слоя вести в вакууме при 200°. Энергия U попрежнему остается в пределах 0,5 eV. Если в течение 10 час. нагревать слой в атмосфере кислорода ($p = 260$ мм) при 185°, то энергия U падает до величины 0,40—0,42 eV и при последующей тренировке в вакууме энергия U не увеличивается. Таким образом, при высоких температурах фталоцианин магния необратимым образом взаимодействует с кислородом.

Уменьшение энергии U в присутствии кислорода можно обнаружить и при температурах ниже 100°. Так, например, если слой фталоцианина магния в течение 10 час. нагревать на воздухе при 60°, то в условиях вакуума энергия U, вместо 0,78 eV, оказывается равной 0,52 eV. Чтобы обнаружить влияние кислорода при комнатной температуре, слой фталоцианина магния после откачки воздуха и тренировки слоя в вакууме в течение 3 суток был выдержан в атмосфере кислорода ($p = 260$ мм) при 20°, и затем была определена энергия U в температурном интервале от —30 до +20°. В этом случае было получено значение 0,68 eV, вместо 0,78 eV в вакууме. Совокупность этих фактов приводит к выводу, что в случае фталоцианина магния энергия U весьма чувствительна к кислороду. Этим, повидимому, следует объяснить аномально высокую «удельную» проводимость фталоцианина магния, приведенную в таблице (§ 3).

В вакууме для сульфированного фталоцианина энергия равна 0,9 eV (рис. 16, прямая *1*). После обработки слоя кислородом энергия U увеличивается до 0,92 eV (прямая *2*). Откачка кислорода и тренировка слоя в вакууме ведет к уменьшению энергии U до 0,87 eV (прямая *3*). Следовательно, сульфированный фталоцианин ведет себя аналогично свободному фталоцианину.

Исследованные фталоцианины могут быть разбиты на три группы: 1) фталоцианины, у которых энергия U, в результате взаимодействия красителя с кислородом, изменяется незначительно (0,03 eV) и притом в сторону ее увеличения (фталоцианин и сульфированный фталоцианин); 2) фталоцианины, у которых изменение энергии U носит обратимый характер (фталоцианин меди); 3) фталоцианины, у которых изменение энергии U носит необратимый характер (фталоцианин магния). Интересно, что между фталоцианинами, в зависимости от природы атома металла, выступают явные химические различия: Линстед [2] различает стабильные ковалентные координационные соединения, из которых металл не поддается удалению без разрушения всего комплекса (например, фталоцианин меди), и лабильные ковалентные координационные соединения, из которых металл сравнительно легко может быть удален кислотами (например, фталоцианин магния).

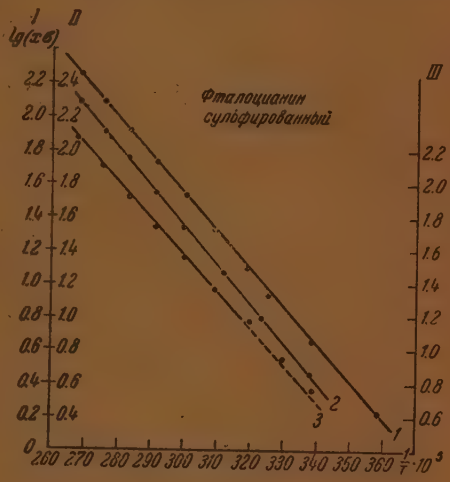


Рис. 16 Зависимость $\lg(x\sigma)$ в функции $\frac{1}{T}$:

1 — в вакууме (шкала *I*); 2 — в атмосфере кислорода ($p = 260$ мм); после 2 час. нагревания при 100° (шкала *II*); *3* — в вакууме после откачки кислорода и тренировки слоя в вакууме при 100° в течение 2 часов (шкала *III*)

Так как кислород почти не влияет на величину энергии U фталоцианина, мы предполагаем, что изменение энергии в случае фталоцианинов меди и магния вызвано взаимодействием кислорода с атомами металла. Ввиду того, что исследованные нами слои несомненно имеют микрокристаллическую структуру, то возрастание энергии U на 0,03 eV в случае фталоцианина и сульфированного фталоцианина наиболее естественно приписать действию кислорода в промежутках между отдельными микрокристалликами. Поэтому не исключена возможность, что и в случае фталоцианинов меди и магния имеет место аналогичное увеличение энергии U порядка 0,03 eV, но оно подавляется более сильным уменьшением вследствие взаимодействия кислорода с атомами металла. Исследование поведения порфиразина (рис. 17) в присутствии кислорода помогло бы решению вопроса: вызвано ли увеличение энергии U фталоцианина взаимодействием кислорода с центральным 16-членным кольцом, или с периферией молекулы? К сожалению, попытки синтеза порфиразина были безуспешны [19].

Возможность прочного соединения кислорода с фталоцианином магния и связанная с нею вышеописанная необратимость находятся в согласии с хемилюминесценцией, наблюдавшейся при нагревании фталоцианина магния (а также соединений магния других красителей типа порфирина) с перекисью тетралина [14]. При этом предполагается, что в первой фазе центральный атом металла удаляется кислородом перекиси в виде окиси. При нагревании фталоцианина (без металла) и фталоцианина

меди с продажным тетралином хемилюминесценции не наблюдалось, и только при нагревании с перекисью тетралина наблюдалось весьма слабое свечение. Однако свечение свободного от металла красителя кажется сомнительным. Возможно, что в последнем случае оно вызвано следами металлических комплексов, от которых очень трудно освободиться. По мнению Линстеда [7], таким загрязнением можно объяснить максимум поглощения у фталоцианина (без металла) при $\lambda = 6750$ Å, измеренный Штерном и Прукнер [6], но не обнаруженный в измерениях Линстеда.

Как известно, хлорофилл интенсивно флуоресцирует насыщенным красным светом. Однако замещение магния в хлорофилле медью приводит к красителю, неспособному к флуоресценции и фотосенсибилизации. Введение меди или серебра в гематопорфирин также приводит к нефлуоресцирующим соединениям, в то время как введение цинка дает флуоресцирующие соединения. Все эти факты находятся в согласии с работами по хемилюминесценции и обусловлены процессами переноса электронов. Высокая чувствительность энергии U фталоцианина магния к кислороду наводит на мысль о ее связи с исключительной ролью магния в естественных красящих веществах типа хлорофилла.

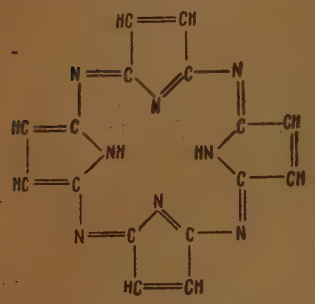


Рис. 17. Структурная формула порфиразина

Возможность проникновения кислорода между плоскостями кристалла фталоцианина следует из измерений Робертсона. По исследованиям последнего [3] плоскости смежных молекул фталоцианина почти перпендикулярны. Тождественные молекулы отделены интервалами в 4,72 Å, причем перпендикулярное расстояние между параллельными молекулами равно 3,38 Å; оно почти равно расстоянию между слоями в графите (3,41 Å). Так как диаметр молекулы кислорода порядка 3 Å [20], то, очевидно, кислород в состоянии проникнуть внутрь кристалла и присоединиться к атомам металла, образуя тем самым либо кислородные мостики между молекулами, либо соединения типа перекисей*. Возможно, однако, что кислород действует на металл, присутствующий в красителе в виде примеси.

В ряде случаев закон Ома выполняется с точностью до 2—3% (рис. 3,5). Но наблюдаются и совершенно явные отклонения (рис. 4, 6, 7). В случае фталоцианина магния (рис. 6) эти отклонения обусловлены выделением джоулева тепла, поскольку при тех же напряженностях поля ($3000 \frac{V}{см}$), но при малых силах тока вольтамперная характеристика фталоцианина магния выражается прямой (рис. 5).

В результате взаимодействия слоя с кислородом энергия U настолько уменьшается, что мощность тока при напряженностях поля порядка $3000 \cdot \frac{V}{см}$ (рис. 6, кривая *3*) достигает значения нескольких ватт. Ясно, что в этих условиях для соблюдения постоянства температуры слоя необходимо принять дополнительные меры. Выделяющееся в слое джоулево тепло нагреет слой, вследствие чего сила тока еще более возрастет. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока выделение тепла и теплоотдача не уравновесятся. Зная температурную зависимость электропроводности, можно оценить повышение температуры (Δt) вследствие выделения джоу-

* Нечто аналогичное происходит при набухании графита вследствие проникновения жидкости, а также кислорода между плоскостями кристалла [21].

лева тепла. При напряженностях поля в 2000—3000 $\frac{V}{см}$ Δt для кривой 2 (рис. 6) имеет значение порядка нескольких градусов.

В случае фталоцианина меди отклонение от закона Ома наблюдается уже при малой мощности тока. Чтобы в этом случае объяснить отклонение, необходимо дополнительно допустить, что его теплопроводность меньше, чем теплопроводность прочих исследованных фталоцианинов. Соответствующие данные отсутствуют. Однако ниже мы увидим, что результаты опытов по влиянию света на проводимость фталоцианина меди также должны быть объяснены допущением меньшей теплопроводности, чем в случае прочих фталоцианинов.

Что касается сульфированного фталоцианина, то в этом случае отклонения от закона Ома не могут быть объяснены только выделением джоулева тепла, поскольку его проводимость зависит также от длительности приложенного поля. Такое поведение сульфированного фталоцианина, возможно, следует объяснить недостаточной чистотой объекта.

Нам остается рассмотреть вопрос о фоточувствительности слоев фталоцианинов. За исключением фталоцианина меди, проводимость прочих фталоцианинов при освещении видимым и ультрафиолетовым светом не претерпевает значительных изменений. Наблюдающееся возрастание проводимости вполне может быть объяснено нагреванием слоя в результате поглощения света. Соответствующие расчеты, основанные на знании энергии U, а также непосредственные измерения температурной разности, приводящей к наблюдаемому повышению проводимости, вполне совпадают; при освещенности слоя в 5000 люксов повышение температуры слоя всего лишь 1—2°.

В случае фталоцианина меди возрастание проводимости под действием видимого света значительно больше, чем в случае прочих фталоцианинов. Чтобы вызвать нагреванием соответствующее увеличение проводимости, температура слоя должна быть повышена на 15—20°. Несмотря на значительную температурную разность, мы должны принять, что и в этом случае речь идет не о фотопроводимости, а о нагревании слоя вследствие малой теплопроводности слоя, как это было предположено при объяснении вольтамперной характеристики.

В этом убеждают нас также скорости установления максимальной проводимости при освещении и спадания проводимости при выключении света.

Для обнаружения фотопроводимости, повидимому, необходима высокочувствительная установка.

Выяснению вопроса природы и механизма проводимости фталоцианинов посвящена дальнейшая работа.

ВЫВОДЫ

1. Измерялась в вакууме темновая проводимость тонких слоев фталоцианинов в твердом состоянии. «Удельная» проводимость фталоцианина (без металла), фталоцианина меди и сульфированного фталоцианина одного порядка, в среднем $5 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$. «Удельная» проводимость фталоцианина магния, примерно, 10^{-6} $ом^{-1}см^{-1}$.

2. Получены вольтамперные характеристики как в вакууме, так и в атмосфере кислорода. Отклонения от закона Ома, наблюдаемые в некоторых случаях, приписываются действию нагревания вследствие выделения джоулева тепла.

3. Исследовалось изменение проводимости фталоцианинов при нагревании. Показано, что в некотором температурном интервале электропроводность выражается экспоненциальным законом. Вычислены энергии отрыва электрона.

4. Исследовалось влияние кислорода на проводимость слоев фталоцианина. В случае фталоцианинов меди и магния обнаружено значительное уменьшение энергии отрыва электрона. В случае же фталоцианина (без металла) и сульфированного фталоцианина наличие кислорода в слое ведет к небольшому увеличению энергии отрыва электрона.

5. Показаны полупроводниковые свойства фталоцианинов.

6. Изменения проводимости под действием видимого и ультрафиолетового света не было обнаружено. Наблюдающееся возрастание проводимости при освещении вызвано нагреванием слоя в результате поглощения света.

За постоянный интерес к данной работе выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину.

Государственный
ордена Ленина оптический институт
Ленинград

Поступила
3. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Linstead, Chem. Trade J., **93**, 178, 1933.
2. R. P. Linstead, Ber. dtsch. chem. Ges., **72 A**, 93, 1939.
3. J. M. Robertson, J. Chem. Soc., London, 1195, 1936.
4. F. Endermann, Zschr. phys. Chem. A, **190**, 129, 1942.
5. K. Lonsdale, Proc. Roy Soc., London, (A), **159**, 149, 1937.
6. A. Stern, F. Pruckner, Zschr. phys. Chem., A, **178**, 420, 1937.
7. J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., London, 1151, 1938.
8. P. A. Barret, R. P. Linstead, G. A. P. Tuey, J. Chem. Soc., London, 1809, 1939.
9. P. A. Barret, R. P. Linstead, F. G. Rundall, G. A. P. Tuey, J. Chem. Soc., London, 1709, 1940.
10. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, ДАН (1947), в печати.
11. M. Calvin, E. G. Cochain, M. Polanyi, Trans. Far. Soc., **32**, 1436, 1936.
12. M. Calvin, D. D. Eley, M. Polanyi, Trans. Far. Soc., **32**, 1443, 1936.
13. A. H. Cook, J. Chem. Soc., London, 1761, 1768, 1774, 1845, 1938.
14. J. H. Helberger, D. B. Hevér, Ber. dtsch. Chem. Ges., **72**, 11, 1939.
15. J. H. Helberger, Naturwiss, **26**, 316, 1936.
16. P. Rothemund, JACS, **60**, 2005, 1936.
17. В. Б. Евстигнеев и А. А. Красновский, ДАН, **60**, № 4, 1948.
18. А. Т. Вартанян, Журн. физ. хим., **20**, 1065, 1946.
19. A. H. Cook, J. Chem. Soc., London, 929, 1937.
20. M. Trautz, Ann. d. Phys., **15**, 214, 1932.
21. U. Hofman, A. Frenzel, Zschr. Electrochem., 37, 613, 1931.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТИОФАНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Ю. К. Юрьев, В. М. Татевский и И. П. Грагеров

В настоящей работе впервые были изучены спектры комбинационного рассеяния тиофана, α-метил-, α-этил-, α-пропил-, α-бутил- и β-метил-, β-этил-, β-пропил- и β-бутилтиофанов.

Анализ полученных результатов приводит к двум заключениям:

1. В спектрах всех изученных соединений имеется интенсивная линия с $\Delta\nu$ 690 см$^{-1}$, повидимому, характерная для кольца тиофана.

Последнее утверждение подкрепляется тем, что в спектрах комбинационного рассеяния серу содержащих соединений иных групп нет линии, характерной для всей группы с частотой, близкой к упомянутой выше.

В спектрах меркаптанов, начиная с C_3H_7 SH и более сложных, есть интенсивная линия с $\Delta\nu$ 652 см$^{-1}$ [1].

В спектрах тиоэфиров нет линии, характерной для всей группы этих веществ [2].

В спектрах соединений ряда тиофена нет линии, характерной для всего ряда [3].

Наконец, в спектре единственного полиметиленсульфида, исследованного ранее, в спектре этиленсульфида есть линии с 625 см$^{-1}$ (интенсивная) и 660 см$^{-1}$ (слабая) [4].

2. Спектры β-алкилтиофанов отличаются от спектров α-алкилтиофанов и спектра самого тиофана наличием двух интенсивных линий с $\Delta\nu$, колеблющихся для разных веществ в интервале 712—720 см$^{-1}$ и 732—741 см$^{-1}$. В спектрах α-алкилтиофанов эти линии или отсутствуют или слабы (табл. 1).

Кроме того, в области высоких частот в спектрах β-алкилтиофанов довольно устойчиво сохраняется линия с $\Delta\nu \sim 2880$ см$^{-1}$, а в спектрах α-алкилтиофанов линия с $\Delta\nu \sim 2907$ см$^{-1}$.

Эти данные представляют несомненный интерес для практики анализа нефтяных фракций методом комбинационного рассеяния света, так как могут служить для группового определения в них соединений ряда тиофана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения спектрограмм и определения частот и интенсивностей

Перед съемкой спектра комбинационного рассеяния все вещества подвергались оптической очистке перегонкой в вакууме ($p \sim 10$ мм) из одной части запаянного стеклянного сосуда в другую. Количества веществ составляли 2,5—7 мл.

При съемке использовался осветитель конструкции Шорыгина с тремя ртутными лампами «Игар-2» общей мощностью 1500 W. Возбуждение производилось линией ртути 4358 Å. Спектры снимались с помощью стеклянного трехпризменного спектрографа «Steinchel» с линейной дисперсией около 0,1 мм/Å в области 4358—4916 Å. Ширина щели спектрографа составляла около 0,1 мм, что соответствует ~ 6 см$^{-1}$ в спектре.

Для измерения частот использовался эталонный спектр железной дуги, снимавшийся с помощью диафрагмы Гартмана. Частоты определялись двумя методами — расчетом по формуле Гартмана по трем опорным линиям железного спектра и, кроме

Таблица 1

Характерные линии в спектрах α-алкил- и β-алкил-тиофанов

Вещества									
Δν и интенсивности	690 (20)	690 (12)	690 (20)	690 (15)	690 (20)	690 (15)	690 (10)	609 (4)	690 (10)
	720 (5)	712 (3)	713 (3)	713 (2)	—	—	722 (1)	710 (0,5)	709 (1)
	741 (12)	736 (7)	732 (8)	740 (7)	—	—	—	—	—

того, линейной экстраполяцией по двум ближайшим линиям железа, при чем бралась средняя величина. Точность определения частот равна ± 1—2 см$^{-1}$.

Интенсивность линий определялась визуально.

При исследовании применялись фотопластинки «Ортохром» марок «Ilford» и «НИКФИ» чувствительностью 600 по H и D. Экспозиция составляла 3—3,5 час., для β-метилтиофана — 6 час.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ниже приводятся данные относительно частот и интенсивностей изученных веществ (все вещества получены по реакции Ю. К. Юрьева из соответствующих кислородсодержащих соединений [5, 6].

Для характеристики линий в спектрах комбинационного рассеяния применяются следующие обозначения: b — широкая, дв — двойная. Интенсивности указаны в скобках. При каждом веществе даны его важнейшие константы.

Тиофан

Т. кип. 120—120,5° (767 мм); n_D^{20} 1, 5054; d_4^{20} 0,9961; MR_D 26, 25 (C_4H_8S. Вычислено: MR_D 26, 44).

$\Delta\nu$: 170 (0,5); 219 (0,5); 248 (0,5); 309 (0,5); 366 (0,2); 414 (0,5); 467 (7); 520 (2); 586 (2); 632 (2); 690 (20); 821 (4); 860 (0,2); 882 (7); 955 (5); 984 (1); 1034 (5, b); 1102 (1); 1136 (2); 1196 (1); 1208 (2); 1256 (2); 1270 (2); 1326 (1); 1385 (1); 1436 (10); 1461 (2); 1862 (2); 2915 (2); 2955 (2); 2972 (2).

α-метилтиофан

Т. кип. 131, 2—131,9° (747 мм); n_D^{20} 14927; d_4^{20} 0,9583; MR_D 30,96 ($C_5H_{10}S$. Вычислено: MR_D 31,06).

$\Delta\nu$: 193 (20); 233 (1); 293 (2); 328 (1); 382 (0,5); 415 (2); 460 (1); 493 (1); 530 (2); 554 (1); 583 (0,5); 635 (11); 669 (5); 690 (15); 788 (0,2); 823 (0,5); 853 (0,3); 884 (2); 938 (2); 964 (0,5); 991 (0,5); 1018 (4); 1081 (1,b); 1137 (1,b); 1207 (1); 1258 (2); 1313 (0,5); 1346 (0,5); 1382 (0,5); 1435 (10 b); 2862 (5); 2908 (3); 2939—2972 (3, b).

β-метилтиофан

Т. кип. 136,9—137,3° (747 мм); n_D^{20} 1,4932; d_4^{20} 0,9630; MR_D 30,81 ($C_5H_{10}S$. Вычислено: MR_D 31,06).

$\Delta\nu$: 170 (0,2); 246 (2); 304 (2); 357 (0,2); 380 (0,2); 434 (4); 455 (8); 495 (3); 518 (4); 588 (1); 607 (1); 635 (2); 667 (0,2); 690 (20); 720 (5); 741 (12); 800 (12); 853 (0,5); 889 (0,5); 924 (5); 941 (1); 988 (3, b); 1035 (3, b); 1080 (5); 1126 (3); 1165 (0,2); 1183 (2); 1206 (2) ; 1227 (2); 1267 (2); 1291 (2); 1346 (2); 1399 (1, b); 1415 (1); 1443 (8); 1460 (10); 2860 (2); 2878 (4); 2938 (5); 2970 (5).

α-этилтиофан

Т. кип. 156,8—157,4° (745 мм); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9433; MR_D 35,63 ($C_5H_{12}S$. Вычислено: MR_D 35,67).

$\Delta\nu$: 170 (0,3); 293 (0,5); 347 (4); 369 (2); 397—606 (3, дв); 432 (0,5); 463 (1); 496 (4); 526 (2); 566 (4); 586 (0,2); 626 (5); 636 (1); 661 (1); 690 (10); 697 (0,5); 722 (1); 769 (0,5); 800 (0,5); 842 (0,2); 901 (3); 924 (2); 963 (3); 1000 (0,5); 1027 (0,2); 1045 (3); 1071 (0,5); 1101 (0,5); 1124 (0,5); 1149 (0,5); 1172 (0,5); 1204 (1); 1240 (1); 1270 (1,b); 1295 (0,5); 1324 (0,5); 1354 (1); 1385 (0,5); 1443 (10); 1460 (2); 2851 (5); 2908 (7); 2943 (10, дв); 2972 (5).

β-этилтиофан

Т. кип. 164,5—165,4° (750 мм); n_D^{20}, 1,4911; d_4^{20} 0,9497; MR_D 35,43 ($C_6H_{12}S$. Вычислено: MR_D 35,67).

$\Delta\nu$: 295 (0,5); 355 (2) ; 387 (2); 416 (2); 472 (2); 507 (2); 633 (0,5); 690 (12); 712 (3); 736 (7); 762 (1); 822 (2); 867 (1); 888 (1); 927 (1); 963 (1);

978 (1); 1025 (1); 1047 (1); 1084 (1); 1117 (1); 1177 (1); 1204 (1); 1267 (2); 1362 (1); 1397 (0,5); 1443 (10); 1460 (10); 2860 (8); 2880 (8); 2939 (8); 2973 (8).

α-пропилтиофан

Т. кип. 179,3—179,8° (743 мм); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 0,9308; MR_D 40,07 ($C_7H_{14}S$. Вычислено: MR_D 40,30).

Δν : 170 (0,2); 306 (2); 340 (0,5); 434 (0,2); 494 (0,5); 526 (0,5); 556 (1); 587 (1); 629 (2); 690 (4); 710 (0,5); 752 (2); 858 (0,2); 884 (1); 912 (1); 960 (2); 1012 (1); 1046 (0,5); 1101 (0,5); 1170 (0,2); 1262 (0,3); 1382 (0,3); 1443 (10); 2867 (8); 2907 (8); 2944 (10); 2970 (5).

β-пропилтиофан

Т. кип. 187,1—187,6° (733 мм); n_D^{20} 1,4886; d_4^{20} 0,9375; MR_D 40,07 ($C_7H_{14}S$. Вычислено: MR_D 40,30).

Δν : 173 (1); 246 (0,2); 307 (4); 359 (0,3); 378 (0,5); 435 (0,5); 485 (1); 561 (0,5); 592 (0,5); 633 (0,5); 690 (20); 713 (3); 732 (8); 752 (3); 800 (1); 827 (1); 875 (0,3); 896 (0,5); 956 (0,2); 972 (2); 994 (2); 1035 (1); 1064 (3); 1098 (0,5); 1125 (1); 1172 (1); 1206 (1); 1246 (1); 1260 (0,5); 1296 (0,5); 1347 (1); 1383 (0,5); 1442 (10); 1461 (5); 2855 (8); 2880 (8); 2944 (10); 2970 (5);

α-бутилтиофан

Т. кип. 201,5—202,0° (753 мм); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 0,9221; MR_D 44,90 ($C_8H_{16}S$. Вычислено: MR_D 44,91).

Δν : 175 (0,2); 257 (0,5); 292 (1,5); 336 (0,2); 404 (1); 442 (0,2); 460 (0,5); 494 (2); 524 (0,2); 560 (0,2); 635 (4); 663 (0,5); 690 (10); 709 (1); 753 (0,2; 800 (0,2); 894 (0,5); 908 (1,5); 971 (1,5); 1017 (1,*b*); 1059 (1,5); 1102 (1); 1166 (0,2); 1213 (1); 1262 (1); 1302 (1); 1387 (0,5); 1443 (10,*b*); 2857 (5); 2904 (5); 2949 (8, дв?); 2972(2).

β-бутилтиофан

Т. кип. 209,5—209,9° (733 мм); n_D^{20} 1,4868; d_4^{20} 0,9271; MR_D 44,76 ($C_8H_{10}S$. Вычислено: MR_D 44,91).

Δν : 192 (0,2); 224 (0,2); 278 (2); 295 (2); 406—412 (0,2 дв); 451 (1); 484 (2); 514 (0,2); 556 (1); 586 (1); 619 (0,5); 628 (1); 690 (15); 713 (2); 740 (7); 782 (1); 823 (2, *b*); 855 (0,5); 874 (1); 898 (2); 919 (0,5); 962 —970 (2, дв); 1011 (1); 1038 (2); 1060 (2); 1095 (2); 1126 (2); 1175 (1); 1194 (1); 1245 (0,5); 1267 (1); 1302 (2); 1346 (1); 1384 (0,5); 1443 (10); 1460 (5); 2860 (5); 2880 (5); 2943 (5); 2972 (4).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила
20. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hibben, The Raman effect and its chemical applications. 256, New York, 1939.
2. То же, стр. 258.
3. То же, стр. 260.
4. H. Thomson and D. Dupé, Trans. Faraday Soc. 36, 805—812, 1940.
5. Ю. К. Юрьев и М. Д. Прокина, ЖОХ, 7, 1868, 1937.
6. Ю. К. Юрьев и И. П. Грагеров, ЖОХ, 18, в печати (1948).

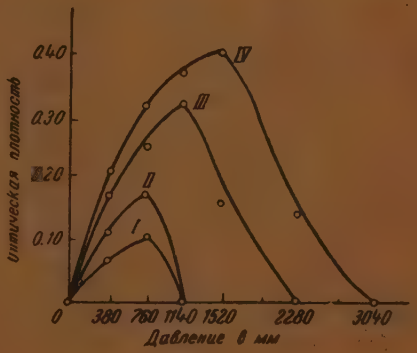
О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЖИДКОСТЕЙ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

И. Г. Полоцкий

Изучению люминесценции жидкостей, возникающей при действии ультразвука, посвящен ряд работ [1—7]. Мы [2] уже указывали, что свечение воды, появляющееся при действии ультраакустических колебаний, связано с кавитацией, возникающей в жидкости при экспонировании ее в ультразвуковом поле.

Детальное исследование люминесценции воды, наблюдаемое в ультразвуковом поле, представляет большой интерес для выяснения механизма активации молекул под влиянием ультраакустических колебаний. С этой целью мы изучали люминесценцию воды при различном внешнем давлении и при поглощении различной акустической энергии. Мы также попытались воспроизвести световой эффект, аналогичный возникающему под влиянием ультразвука, возбуждая в воде интенсивные кавитации паром.

При исследованиях мы пользовались высокочастотным электромагнитным генератором, описанным нами ранее [2, 8]. Изучение люминесценции воды производилось фотографическим методом [2]. Фотографический метод в отличие от визуального, помимо ряда других преимуществ, позволяет фиксировать также ультрафиолетовую часть спектра. Во всех наших экспериментах мы пользовались фотопластинками ортохром с чувствительностью по H и $D = 200$. Степень потемнения фотопластинок выражалась через оптическую плотность, измеренную на дензографе Гольдберга. Представленные в таблицах величины оптической плотности являются средними из пяти определений на различных участках фотопластинки. Мы экспонировали в ультразвуковом поле 100 мл дважды перегнанной воды в течение 40 мин. Изучение люминесценции воды производилось при поглощении 100 мл воды 36,3 W, 63,2 W и 97,0 W акустической энергии. Температура экспонируемой в ультразвуковом поле воды поддерживалась 20° С при помощи термостата с проточной средой [9]. Для того чтобы избежать конденсации паров воды на негативе при облучении жидкости ультразвуками, во время фиксации свечения перед фотопластинкой помещалось стекло или стеклянная пластинка со вставленной в нее кварцевой пластинкой. В случае изучения свечения при различном внешнем давлении, давление выше атмосферного создавалось соединением экспонируемого в ультразвуковом поле сосуда, заполненного водой, с цилиндром наполненным сжатым воздухом, и контролировалось на протяжении всего опыта.



Люминесценция воды в зависимости от внешнего давления.
I — при поглощении 36,3 W и при прохождении излучения через стекло; *II* — при поглощении 36,3 W и при прохождении излучения через кварц; *III* — при поглощении 63,2 W и при прохождении излучения через кварц; *IV* — при поглощении 97,0 W и при прохождении излучения через кварц

Полученные результаты приведены в табл. 1, 2, 3 и на рисунке 1. Люминесценция воды при внешнем давлении 20 мм не возникает при поглощении системой различной акустической энергии. Появление лю-

Таблица 1

Оптические плотности люминесценции воды при поглощении 36,3 W акустической энергии, при различном внешнем давлении

№ опыта	Давление в мм ртутного столба	Оптическая плотность при прохождении излучения		№ опыта	Давление в мм ртутного столба	Оптическая плотность при прохождении излучения	
		через стекло	через кварц			через стекло	через кварц
1	20	0,00	0,00	13	760	0,11	0,19
2	20	0,00	0,00	14	760	0,12	0,18
3	20	0,00	0,00	15	760	0,11	0,20
4	20	0,00	0,00	16	760	0,10	0,18
5	20	0,00	0,00	17	760	0,10	0,17
6	20	0,00	0,00	18	760	0,11	0,17
7	380	0,07	0,11				
8	380	0,08	0,12	Средняя		0,11	0,18
9	380	0,05	0,10				
10	380	0,07	0,10	19	1140	0,00	0,00
11	380	0,06	0,11	20	1140	0,00	0,00
12	380	0,07	0,12	21	1140	0,00	0,00
				22	1140	0,00	0,00
Средняя		0,07	0,11	23	1140	0,00	0,00
				24	1140	0,00	0,00

Таблица 2

Оптические плотности люминесценции воды при поглощении 63,2 W акустической энергии при различном внешнем давлении

№ опыта	Давление в мм ртутного столба	Оптическая плотность при прохождении излучения		№ опыта	Давление в мм ртутного столба	Оптическая плотность при прохождении излучения	
		через стекло	через кварц			через стекло	через кварц
1	20	0,00	0,00	16	1140	0,20	0,32
2	20	0,00	0,00	17	1140	0,18	0,36
3	20	0,00	0,00	18	1140	0,19	0,32
4	20	0,00	0,00	19	1140	0,21	0,34
5	20	0,00	0,00	20	1140	0,17	0,33
6	380	0,09	0,18				
7	380	0,10	0,17	Средняя		0,19	0,33
8	380	0,10	0,17				
9	380	0,11	0,16	21	1520	0,08	0,17
10	380	0,09	0,16	22	1520	0,08	0,16
				23	1520	0,11	0,15
Средняя		0,10	0,17	24	1520	0,10	0,17
				25	1520	0,11	0,15
11	760	0,16	0,20				
12	760	0,15	0,28	Средняя		0,10	0,16
13	760	0,15	0,27				
14	760	0,16	0,25	26	2280	0,00	0,00
15	760	0,14	0,25	27	2280	0,00	0,00
				28	2280	0,00	0,02
Средняя		0,15	0,26	29	2280	0,00	0,00
				30	2280	0,00	0,00

минесценции воды наблюдалось, когда внешнее давление достигало определенной величины. Вначале интенсивность люминесценции закономерно увеличивалась с повышением внешнего давления, достигая максимально предельной величины при определенном внешнем давлении.

Таблица 3

Оптические плотности люминесценции воды, при поглощении 97,0 W акустической энергии при различном внешнем давлении

№ опыта	Давление в мм ртутного столба	Оптическая плотность при прохождении излучения	
		через стекло	через кварц
1	20	0,00	0,00
2	20	0,00	0,00
3	20	0,00	0,00
4	20	0,00	0,00
5	20	0,00	0,00
6	380	0,13	0,22
7	380	0,15	0,22
8	380	0,14	0,20
9	380	0,14	0,22
10	380	0,13	0,23
Средняя		0,14	0,22
11	760	0,21	0,31
12	760	0,20	0,33
13	760	0,21	0,30
14	760	0,19	0,33
15	760	0,19	0,33
Средняя		0,20	0,32
16	1140	0,24	0,38
17	1140	0,24	0,37
18	1140	0,24	0,37
19	1140	0,23	0,38
20	1140	0,24	0,39
Средняя		0,24	0,38
21	1520	0,29	0,46
22	1520	0,28	0,43
23	1520	0,29	0,40
24	1520	0,30	0,40
25	1520	0,29	0,42
Средняя		0,29	0,42
26	2280	0,08	0,14
27	2280	0,08	0,15
28	2280	0,07	0,16
29	2280	0,08	0,13
30	2280	0,08	0,13
Средняя		0,08	0,14
31	3040	0,00	0,00
32	3040	0,00	0,00
33	3040	0,00	0,00
34	3040	0,00	0,00
35	3040	0,00	0,00

С дальнейшим увеличением давления интенсивность люминесценции начинала снижаться и, наконец, при превышении определенного внешнего давления свечение совсем исчезало (рис. 1).

С увеличением поглощаемой акустической энергии не только увеличивается интенсивность люминесценции воды в ультразвуковом поле, но и максимум интенсивности свечения сдвигается в область более высоких давлений, и для тушения люминесценции воды необходимо применение более высокого давления.

Величина оптической плотности при прохождении излучения через кварц была всегда значительно больше, чем в случае прохождения излучения через стекло, а это указывает на то, что свечение воды захватывает ультрафиолетовую часть спектра, в области которой лежит значительная часть излучения.

Влияние внешнего давления на интенсивность люминесценции воды, насыщенной воздухом, свидетельствует о том, что процесс свечения происходит в газообразной фазе, а также является косвенным, но все же убедительным доказательством того, что люминесценция воды связана с кавитацией, возникающей в жидкости при прохождении ультраакустических колебаний. Отсутствие люминесценции в вакууме, вероятно, вызывается тем, что при малых давлениях идет быстрое обезгаживание жидкости, что уменьшает количество кавитаций и свечение. Наличие газа

в жидкости при небольших концентрациях способствует возникновению кавитаций, так как газ является «пространстворазрыхлителем». Таким образом, растворенный газ в жидкости способствует возникновению и увеличению числа центров свечения.

Внешнее давление влияет не только на процесс спадения, но и образования кавитаций, так как от внешнего давления зависит радиус кавитационных полостей, который уменьшается с увеличением внешнего давления. В результате кавитационного процесса на противоположных стенках возникающей полости появляются разноименные электрические заряды [3]. При низких давлениях размеры кавитаций сравнительно велики, что затрудняет пробой кавитационной полости и снижает интенсивность люминесценции.

Доказательством того, что свечение жидкости под влиянием ультразвука связано с кавитацией, являются также наблюдения Левшина и Ржевкина [1] и Чемберса [6], которые обнаружили, что интенсивность люминесценции жидкостей в ультразвуковом поле зависит от температуры жидкости и резко уменьшается с увеличением последней. Бреслер [4] не наблюдал люминесценции воды, экспонируемой в ультразвуковом поле, при добавлении к ней жидкостей с большой упругостью пара. Повышение температуры воды или добавление к ней жидкости с большой упругостью пара приводит к увеличению давления в кавитационных полостях, а это затрудняет электрический пробой внутри кавитационной полости. Изучение люминесценции воды и химических эффектов, наблюдаемых под влиянием ультразвука, показало [2, 10—12], что свечение, вероятно, представляет собой люминесценцию не только паров воды, как это считают Левшин и Ржевкин, но и молекул растворенных в воде газов, диффундирующих в кавитационные полости, возбужденных под влиянием электрических напряжений, возникающих в процессе образования кавитации.

С целью изучения механизма активации молекул кислорода и азота воздуха, растворенных в воде, под влиянием ультразвука и выяснения, является ли образование продуктов окисления в воде результатом фотохимического процесса, обусловленного ультрафиолетовым излучением, мы попытались воспроизвести люминесценцию воды, наблюдавшуюся нами в ультразвуковом поле, возбуждая в воде интенсивные кавитации паром разработанным нами способом [12, 13]. Нам не удалось обнаружить люминесценцию воды при возбуждении в ней интенсивных кавитаций паром. Отсутствие свечения воды в данном случае вряд ли можно объяснить рассеивающим действием пузырьков пара. Наиболее правдоподобным объяснением отсутствия люминесценции при возбуждении кавитаций паром в воде является высказанное Френкелем [3] допущение, что кавитации вскипания не должны сопровождаться электрическими разрядами, так как время возникновения и расширения элементарного разрыва при них слишком велико, и электрический пробой кавитационного пузырька не происходит. Однако утверждение Френкеля, что образование продуктов окисления в воде под влиянием ультразвука является результатом фотохимического процесса, обусловленного ультрафиолетовым излучением при электрическом разряде, и что химические реакции, следовательно, могут быть связаны только с кавитацией разрыва, происходящей под влиянием ультразвуковых волн большой частоты и амплитуды, находится в противоречии с нашими экспериментальными данными.

Мы [11, 12] показали, что при возбуждении кавитаций паром в воде обнаруживаются химические эффекты, аналогичные наблюдаемым в ультразвуковом поле (образование перекиси водорода, азотистой и азотной кислот), а следовательно, химические реакции соответствуют не только кавитациям разрыва, но и кавитациям вскипания. Причина отсутствия окислительного действия кавитаций вскипания в опытах Бреслера [4] вероятнее всего объясняется тем, что автор возбуждал в системе недоста-

точно интенсивные кавитации. Ведь и в ультразвуковом поле химические эффекты наблюдаются при подведении достаточно интенсивных акустических колебаний, а следовательно, при возбуждении в системе сильных кавитаций.

Так как при изучении люминесценции жидкостей под влиянием ультразвука нами было установлено, что излучение захватывает также ультрафиолетовую часть спектра, то при кавитациях разрыва должны иметь место фотохимические процессы. Однако, объяснять полностью наблюдаемое в ультразвуковом поле образование продуктов окисления в воде только фотохимическим действием, как это допускает Френкель, не представляется возможным. Так, при возбуждении в воде кавитаций паром люминесценция не наблюдалась, однако мы обнаруживали при этом образование перекиси водорода, азотистой и азотной кислот. Эти факты показывают, что химические реакции нельзя целиком отнести за счет электрических явлений в кавитациях и существенную роль в них, повидимому, играет местное повышение давления и температуры, которое возникает при аннигиляции кавитаций. Наблюдения Флосдорфа и Чемберса [14], Флосдорфа, Чемберса и Малисова, которые установили, что интенсивные слышимые звуки с частотою в 1000 Hz могут вызвать химические эффекты, аналогичные наблюдаемым в ультразвуковом поле, также указывают на то, что время образования кавитационной полости не играет решающей роли при химическом действии кавитаций.

Изложенное позволяет нам утверждать, что химические реакции могут быть связаны не только с кавитацией разрыва, но и с кавитацией вскипания, и для окислительного действия кавитаций время образования элементарного разрыва не играет решающей роли. Люминесценция жидкостей связана только с кавитацией разрыва и не наблюдается при кавитациях вскипания. Образование продуктов окисления в воде при возбуждении в ней кавитаций не является только результатом фотохимического процесса. Существенно различные роды кавитаций могут оказывать химическое действие, так как кавитационные явления сопровождаются не только баллоэлектрическими явлениями, но и местным повышением температуры и давления, возникающими при аннигиляции кавитаций. Поэтому мы считаем что химическое действие кавитаций вызывается местной концентрацией энергии, получающейся при спадении кавитаций, а в ультразвуковом поле, кроме того, частично фотохимическим процессом.

Выводы

1. Установлено закономерное изменение интенсивности люминесценции воды, возникающей под влиянием ультразвука, в зависимости от внешнего давления. Люминесценция может быть потушена снижением или увеличением внешнего давления.

2. Наблюдаемое под влиянием ультразвука свечение воды захватывает ультрафиолетовую часть спектра, в области которой лежит значительная часть излучения.

3. Свечение воды под влиянием ультразвука представляет собой люминесценцию молекул растворенных в воде газов и паров воды, диффундирующих в кавитационные полости, и возбужденных под влиянием электрических напряжений, возникающих в процессе образования кавитаций.

4. С увеличением подводимой акустической энергии люминесценция воды тушится при более высоком внешнем давлении и максимум интенсивности люминесценции сдвигается в область более высоких давлений.

5. Установлено отсутствие люминесценции воды при возбуждении кавитаций паром.

Академия Наук УССР
Институт черной металлургии
Киев

Поступила
31. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин и Ржевкин, ДАН, 16, 407, 1937.
2. Полоцкий, ЖОХ, 8, 1691, 1938.
3. Френкель, Журн. физ. хим. 14, 305, 1940.
4. Бреслер, Журн. физ. хим. 14, 309, 1940.
5. Frenzel u. Schultes, Z. physik. Chem. 27, 421, 1934.
6. Chambers, Bull. Amer. Phys. Soc. 11, 30, 1936.
7. Flosdorf, Chambers a. Malisoff, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1069, 1936.
8. Urasowski u. Polotzki, Acta Physicochimica, URSS. 13, 443, 1940.
9. Уразовский и Полоцкий, ЖОХ, 10, 812, 1940.
10. Полоцкий, ЖОХ, 17, 649, 1947.
11. Полоцкий, ЖОХ, 17, 1048, 1947.
12. Полоцкий, Труды Института черной металлургии АН УССР, 1, 136, 1946.
13. Полоцкий, Фармация, 1, 18, 1946.
14. Flosdorf a. Chambers, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3051, 1933.

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА

Л. Глуховская и Б. Брунс

При изучении различных факторов, влияющих на каталитическую активность двуокиси марганца по отношению к реакции окисления окиси углерода, была показана значительная роль гидратной воды [1]. Дальнейшими опытами было установлено, что повышение температуры тренировки двуокиси марганца в вакууме с 200 до 300°С приводит к увеличению ее каталитической активности по отношению к указанной реакции в 4 раза. Удаление гидратной воды содействует, повидимому, возникновению новых активных участков на поверхности катализатора. Естественно было ожидать, что подобная обработка катализатора скажется на его активности и по отношению к другим реакциям окисления, как, например, образование воды из водорода и кислорода. Последняя реакция в отношении формальной кинетики аналогична окислению окиси углерода и механизм их, повидимому, сходен [2]. Однако проведенные нами опыты показали полное отсутствие влияния температуры тренировки двуокиси марганца на скорость каталитического окисления водорода.

Для выяснения причин столь странного поведения двуокиси марганца нами была проведена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на установке, описанной в одной из прошлых работ [3]. Двуокись марганца была взята из той же партии, с которой велось изучение кинетики окисления водорода и окиси углерода [3 и 5]. В систему, как и в прошлых работах была включена ловушка, погруженная в жидкий воздух, что гарантировало удаление паров воды по мере их образования. Водород и кислород получались электролизом едкой щелочи и тщательно очищались от всех примесей.

При определении количества образующейся во время реакции воды по давлению паров последней возникло опасение, что адсорбция паров на стенках установки может повести к серьезным ошибкам. Поэтому были поставлены специальные опыты, показавшие, что при давлении водяных паров до 10 мм Hg адсорбцией воды на стенках установки можно пренебречь.

Чтобы выяснить поведение воды при реакции окисления водорода были поставлены опыты по адсорбции паров воды на двуокиси марганца при тех температурах, при которых велось изучение каталитического процесса. Эти опыты показали, что вода адсорбируется до 300°С полностью обратимо, т. е. имеет место чисто молекулярная адсорбция. Результаты измерения адсорбции удовлетворительно укладываются на потенциальную кривую, которая давала нам возможность рассчитать величину молекулярной адсорбции при любой температуре и давлении паров воды.

Опыты, проведенные нами с учетом количеств израсходованного водорода и паров воды, образовавшихся при каталитическом окислении, показали, что значительное количество воды поглощается двуокисью марганца. Полученные данные приведены в табл. 1.

Для учета максимально возможной молекулярной адсорбции рассчитывалась максимальная упругость паров воды, которая имела место в системе во время реакции. Это было легко осуществить, зная скорость циркуляции газа (60 л в 1 мин.) и начальную скорость реакции. В графе 8 табл. 1 приведены рассчитанные таким способом значения для

Таблица 1

Объем установки 3240 см³. Навеска MnO_2 0,3 г

Температура, °С		Состав исходной смеси газов в ммHg		Давление пара H_2O после опыта в мм Hg	Поглощено H_2O в см³ Н. Т. Д.		Максимально возможная молекулярная адсорбция паров H_2O в см³ Н.Т.Д на 1 г
тренировки	Опыта	H_2	O_2		на взятую навеску	на 1 г MnO_2	
1	2	3	4	5	6	7	8
200	200	11,5	11,5	10,0	5,1	17,1	2,4
200	200	11,6	11,5	10,3	4,2	14,2	2,2
300	200	11,5	11,5	5,0	21,7	72,5	1,8

молекулярно адсорбированной воды. Следует отметить, что указанный способ расчета дает значительно завышенные результаты, так как реакция всегда доводилась нами до конца, и следовательно, упругость пара над катализатором по окончании процесса практически равнялась нулю. Тем не менее наблюдаемые поглощения воды значительно превышают возможную молекулярную адсорбцию. Остается допустить, что вода поглощается катализатором либо в виде активированно адсорбированного слоя, либо поступает внутрь твердой фазы, образуя гидраты с двуокисью марганца. Предположение об активированной адсорбции станет мало вероятным, если учесть, что для покрытия мономолекулярным слоем поверхности двуокиси марганца того же метода получения, что и применявшаяся нами (электролитический метод), требуется 18 см³ паров воды Н. Т. Д.[4], в то время как в наших опытах обнаружено поглощение до 72 см³. Двуокись марганца не образует с водой гидратов определенного состава. При обезвоживании гидратированной MnO_2, полученной осаждением из водного раствора, отдача воды происходит необратимо, причем каждой температуре обезвоживания соответствует некоторое определенное квазиравновесное содержание воды [5], которое не может быть удалено без дальнейшего повышения температуры. Следовательно, накопление воды в уже дегидратированном препарате может протекать за счет свободной энергии какого-либо другого процесса, каковым в разбираемом нами случае является реакция окисления водорода.

Аналогичное поглощение воды наблюдается и при взаимодействии водорода с двуокисью марганца в отсутствие кислорода. Полученные данные сведены в табл. 2.

Реакция, за исключением первого опыта, доводилась до полного использования всего введенного в систему водорода, так что к концу процесса упругость водяного пара равнялась нулю. Тем не менее значительные количества воды оставались поглощенными двуокисью марганца. Интересно отметить, что при последующем нагреве катализатора в вакууме до 300°С, все поглощенное количество воды отдавалось полностью, как это видно из табл. 2.

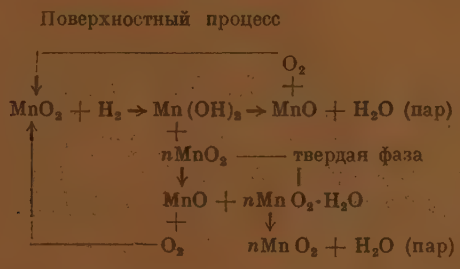
Таблица 2

Объем установки 1216 см³. Навеска MnO_2 1 г

Температура в °С		Исходное количество H_2 в см³ Н. Т. Д.	Прореагировавшее количество H_2 в см³ Н. Т. Д.	Выделившееся количество паров H_2O в см³ Н. Т. Д.		Количество пара H_2O, поглощенное в см³ Н. Т. Д.	Расчет максимально возможной молекулярной адсорбции паров H_2O в см³ Н. Т. Д
Тренировки	опыта			после проведения опыта	при последующей тренировке при 300°С		
1	1[a]	2	3	4	5	6	7
300	125	17,4	15,4	2,2	13,7	13,2	5,0
300	175	17,4	17,4	8,0	9,5	9,4	4,0
300	224	17,4	17,4	12,7	5,3	4,7	1,6

Заключение

Полученные результаты представляют несомненный интерес для понимания механизма каталитического окисления водорода на двуокиси марганца, который можно теперь представить себе в следующем виде. Молекула водорода, ударяясь о поверхность двуокиси марганца, образует с ней гидрат низшего окисла, который может отдать свою воду либо в газовую фазу, либо внутрь твердой фазы катализатора. Освобожденный от воды низший окисел марганца снова окисляется за счет удара молекулы водорода. Накопление воды в твердой фазе будет итти до тех пор, пока скорость ее притока за счет протекающей реакции не уравновесит ее отдачу вследствие десорбции. Изложенный механизм можно представить в виде следующей схемы:



Следовательно, при стационарном состоянии каталитического процесса двуокись марганца будет содержать некоторое определенное постоянное количество гидратной воды, которая явится функцией парциальных давлений водорода и кислорода и температуры реакции.

В начале этой статьи мы подчеркнули, что удаление гидратной воды из двуокиси марганца, оказывающее сильное влияние на его активность по отношению к реакции окисления окиси углерода, не сказывается при окислении водорода. Полученные результаты дают объяснение этому явлению. При пуске смеси кислорода и водорода на двуокись марганца активные участки последней быстро приходят в равновесие с образующейся водой, что ликвидирует весь результат предварительной тренировки катализатора.

Несколько странным кажется на первый взгляд, что константа скорости сохраняет практически постоянное значение в широком интервале изменения концентрации водорода, несмотря на поглощение катализатором в процессе реакции значительного количества влаги.

Наиболее вероятным объяснением этого явления нам представляется следующее. Обозначив концентрацию влаги, удерживаемую катализатором в квазиравновесном состоянии при данной температуре через $(H_2O)_0$, концентрацию влаги в катализаторе в данный момент через (H_2O), можно написать изменение H_2O как функцию поглощения воды и десорбции. В последнем случае допустим, что скорость десорбции является степенной функцией от избытка воды против квазиравновесного содержания при данной температуре

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = k_1[H_2] - k_2[(H_2O) - (H_2O)_0]^n \qquad (1)$$

где k_1 — константа, пропорциональная константе скорости окисления водорода, k_2 и n определяют скорость десорбции воды. В момент равновесия:

$$k_2[(H_2O) - (H_2O)_0]^n = k_1[H_2] \qquad (2)$$

и

$$(H_2O) = \left[\frac{k_1}{k_2}[H_2]\right]^{1/n} + (H_2O)_0 \qquad (3)$$

Если первый член правой части равенства (3) мал по сравнению со вторым, то количество гидратной воды в катализаторе будет в основном определяться $(H_2O)_0$, т. е. количеством, прочно удерживаемым катализатором при температуре реакции.

Описанные нами явления поглощения воды катализатором в процессе реакции являются еще одним примером влияния протекающей реакции на фазовый состав и свойства катализатора. Этот вопрос был нами разобран несколько подробнее в одной из прошлых статей, в которой приведен и ряд примеров подобного влияния [6].

Выводы

1. При каталитическом окислении водорода двуокисью марганца образующаяся вода поглощается последней с образованием гидратов неопределенного состава.

2. Образование гидратов не может итти за счет поглощения воды из парообразного состояния, так как данные гидраты термодинамически неустойчивы при температуре реакции и их образование идет за счет энергии протекающей реакции соединения водорода с кислородом.

Государственный институт азотной промышленности
Москва

Поступила
17 XI 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Брунс, Acta physicochimica URSS. 7. 875, 1937.
2. Л. Глуховская и Б. Брунс. Журн. физ. хим. 19, 262, 1945.
3. Н. Шурмовская и Б. Брунс. Журн. физ. хим. 14, 1183, 1940.
4. С. Рогинский и Зельдович, Acta physicochimica URSS 1, 554, 595 1934.
5. C. Drucker u. R. Hüttner, Zschr. physik. Chemie A. 131, 237, 1928.
6. Б. Брунс, Журн. физ. хим. 21, 1011 1947.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

А. И. Наумов

Изомеризация окиси этилена впервые была замечена Каширским [1]. Красуский [2] исследовал реакцию изомеризации этиленоксида и его некоторых гомологов в присутствии плавленого хлористого цинка. Изомеризация сопровождалась большим осмолением. Выход ацетальдегида был очень мал. Ипатьев [3] провел аналогичные опыты, пропуская окиси олефинов над окисью алюминия при 200°С. Полученные им результаты в общем соответствуют данным Красуского. Этим исчерпывается литература по изомеризации окисей олефинов, если не считать нескольких указаний в патентной литературе. Работы по термическому разложению этиленоксида представлены значительно богаче. Краткий обзор этих работ можно найти у Шумахера [4].

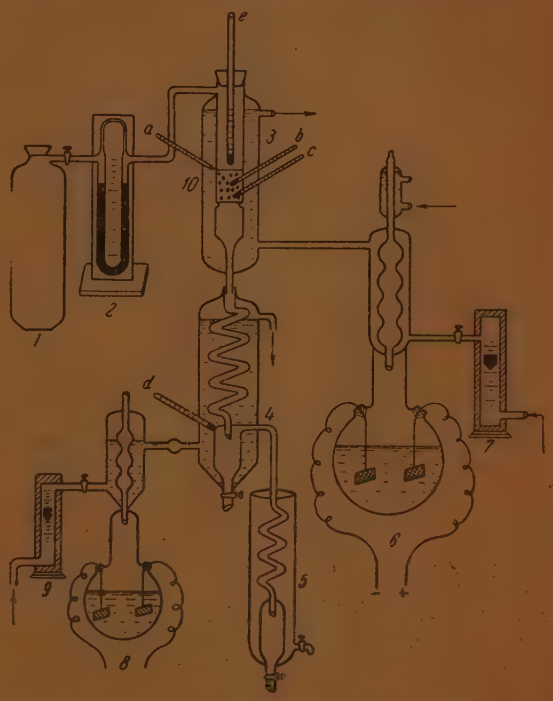


Рис. 1

1 — баллон с окисью этилена, *2* — реометр, *3* — реактор; *a*, *c*, *e* — термометры, *4* и *5* — конденсаторы, *6* и *8* — проточные термостаты, *7* и *9* — ротаметры, *10* — катализатор

Изучение реакции изомеризации окиси этилена проводилось нами проточным методом при нормальном давлении и в вакууме. В качестве катализатора применялся алюминий, нанесенный на силикагель. Изучение кинетики реакции изомеризации проводилось в вакууме. Были произведены измерения также на алюмосиликате. Полученные результаты показали, что на обоих контактах реакция протекает по одному механизму: порядок реакции и энергия активации одинаковы.

Методика эксперимента

Для анализа использована цветная реакция, которую дает ацетальдегид с фуксиносернистой кислотой (6) и метафенилендиамином (7). Измерение интенсивности окраски производилось на фотометре Пульфриха. Было установлено, что закон Ламберта соблюдается в пределах ошибок опыта; от закона Беера имеется плавное отклонение.

В общем найдены условия, позволяющие определять содержание ацетальдегида в окиси этилена вплоть до 0,8% с точностью ±1,5% (абсолютная концентрация ацетальдегида при этом равна 0,008%).

На рис. 1 изображена аппаратура, в которой проводилось изучение реакции изомеризации при нормальном давлении. В работе применялся проточный термостат, в котором подогрев воды осуществляется за счет теплоты конденсации паров испаряемой в колбе воды. Температура определяется интенсивностью кипения и скоростью протекания воды. Регулировка температуры осуществляется регулировкой силы тока, идущего на кипятильник, или скорости пропускания воды.

Катализатор перед опытом тренировался в течение двух часов при 86° и 0,2 мм. Затем пропускалась окись этилена с заданной скоростью. Дозировка окиси производилась микровентилем и контролировалась ртутным реометром. Конденсация отходящих газов осуществлялась в двух конденсаторах. В первом температура поддерживалась равной 16°, во втором — 0° С. Анализ конденсатов производился фотометрическим методом. При работе в вакууме продукты реакции вымораживались жидким воздухом или твердой углекислотой. Катализатор готовился из силикагеля. Кусочки его растирались до тонкой пудры и добавлялось соответствующее количество алюминиевого порошка. Порошки тщательно перемешивались и смесь их прессовалась в таблетки, которые затем измельчались на 3—4 мм кусочки. Перед прессовкой порошок слегка увлажнялся 50% раствором этилового спирта. Сушка производилась при 100—105°.

Результаты опытов

При проведении опытов при не слишком большой скорости пропускания окиси этилена получаются хорошие и устойчивые (во времени) выходы ацетальдегида. Визуальное наблюдение за состоянием контакта и распределением в нем температуры показало, что на смешанном катализаторе при нормальном давлении реакция протекает с большой скоростью в ограниченной зоне контакта, которая движется по слою катализатора. Ширина зоны и скорость ее перемещения определяется степенью селективности действия контакта. Значительное увеличение скорости пропускания окиси этилена не вызывает существенного изменения скорости движения реакционной зоны, а только сильное разогревание (теплота изомеризации —23000 кал/моль).

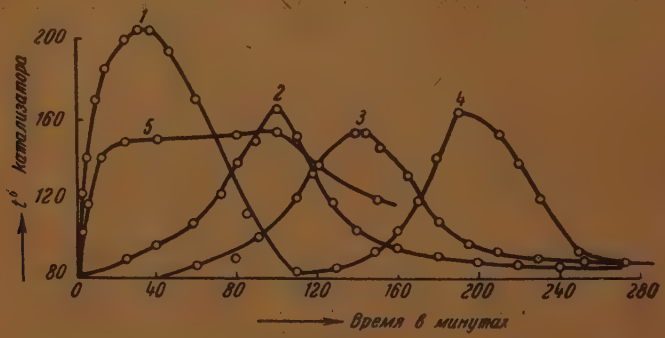


Рис. 2

На рис. 2 нанесены термограммы трех различных опытов, которые иллюстрируют зональный характер течения процесса изомеризации окиси этилена. В опытах 1 и 2 кривые *1* и *3* передают изменение температуры на верхнем термометре, а кривые *2* и *4*— на нижнем. Расстояния между термометрами = 5 см. Кривая *5* передает изменение температуры в третьем опыте. В этом случае был взят короткий слой катализатора (2,5 см), в котором силикагель предварительно обрабатывался азотной кислотой и тща-

тельно от нее отмывался. Из рисунка видно, что кривые *1*, *2*, *3* и *4* симметричны.

Повышенный максимум у первой кривой обусловлен, повидимому, наложением тепловых эффектов адсорбции (термометр находился в самом начале катализатора). Время между появлением на кривых максимумов равно приблизительно 100 мин., откуда скорость движения реакционной зоны равна 0,05 см/мин. Кривая *5* имеет существенно иной вид: налицо линия максимальной температуры, показывающая, что в течение сравнительно длительного времени элемент объема катализатора действует с одинаковой активностью.

Изомеризация в вакууме

Для изучения кинетики изомеризации окиси этилена был применен вакуумный метод, который позволил измерить скорость реакции в кинетической области. Были найдены условия, позволяющие проводить опыты с хорошей воспроизводимостью (расхождения порядка $\pm 3\%$).

Зависимость скорости изомеризации окиси этилена от давления передается графиком рис. 3.

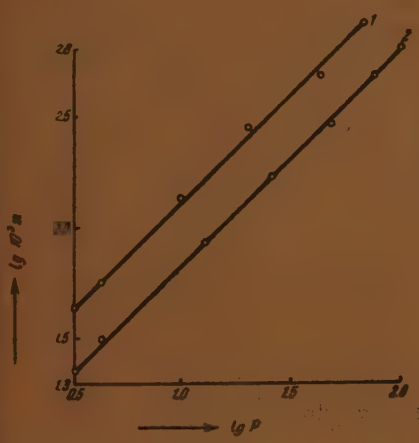


Рис. 3

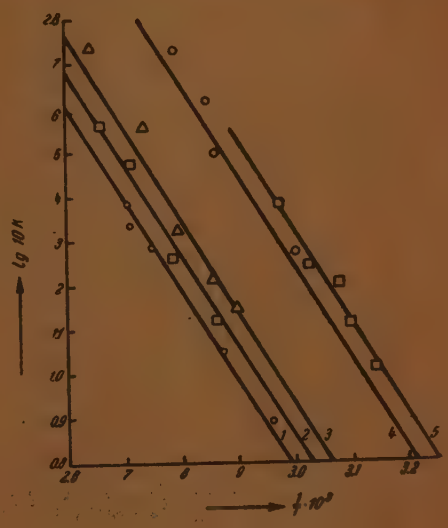


Рис. 4

На оси обсцисс нанесены значения логарифмов давления (в мм ртутного столба), на оси ординат — значения логарифмов $m \cdot 10^3$, где m означает количество граммов ацетальдегида, образующееся в течение часа в 1 см³ катализатора.

Прямая *1* соответствует опытам, проведенным в присутствии смешанного контакта при $t = 96°C$ и $\tau = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ сек.

Прямая *2* соответствует опытам, проведенным на алюмосиликате при 72° и $\tau = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ сек.

Зависимость константы скорости изомеризации окиси этилена от температуры изображена графически на рис. 4.

Экспериментальные данные сведены в табл. 1.

Кривые *4* и *5* относятся к опытам, проведенным в присутствии алюмосиликата, а *1*, *2* и *3*— в присутствии смешанных контактов силикагель — алюминий. Время контактирования около 0,02 сек. Давление 4 мм.

Таблица 1

№ катализатора	Состав катализатора	lg. 10 K	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	№ катализатора	Состав катализатора	lg 10 K	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$
1	Алюминиевый порошок+силикагель	2,750	1,2918	4	Алюмосиликат	3,140	0,960
		2,960	0,8591			2,8728	1,4955
		2,876	1,0468			3,003	1,1281
		2,713	1,3847			2,798	1,7279
		2,718	1,3355	5	»	3,266	0,7634
2	»	2,7824	1,2709			3,098	1,1239
		2,862	1,1271			3,030	1,2405
		2,711	1,4689			2,975	1,3762
		2,661	1,5587			3,074	1,2076
3	»	2,725	1,5527			3,138	1,075
		2,627	1,7404				
		2,801	1,3100				
		2,894	1,1529				
		2,864	1,2122				

Обсуждение результатов

Согласно рис. 3, зависимость скорости реакции от давления в интервале 4—45 мм Hg соответствует первому порядку:

$$\lg m = a + \lg P. \qquad (1)$$

Кажущаяся энергия активации равна 9500 кл/моль. Зависимость скорости образования ацетальдегида от температуры (в широких пределах) передается уравнением:

$$\lg m = b - \frac{2080}{T}; \qquad (2)$$

В 1 и 2 уравнении a и b постоянные (для каждого образца катализатора), а m — количество ацетальдегида, образующееся в единицу времени в единице объема контакта.

Как видно из рис. 3 и 4, прямые линии, соответствующие опытам, проведенным как на алюмосиликате, так и на смешанном контакте, параллельны. Следовательно, энергия активации и порядок реакции одинаковы на обоих контактах.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции изомеризации окиси этилена в присутствии активных образцов смешанного катализатора в вакууме. Установлено, что в интервале 4—45 мм реакция протекает по первому порядку, кажущаяся энергия активации равна 9500 кал/моль (вместо 52000— гомогенно).

2. Установлено, что на алюмосиликате и смешанном контакте кинетика реакции изомеризации окиси этилена одинакова.

Контактная лаборатория НИОПиК
имени К. Ворошилова
Москва

Поступила
5. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Каширский, ЖРФ-ХО, **13**, 76, 1881.
2. К. Красуский, ЖРФ-ХО, **34**, 544, 1902.
3. В. Н. Ипатьев и Леонтович, Berichte **36**, 2017, 1903.
4. H. I. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. B. III, 241, 1938.
5. E. T. McBee, H. B. Hass a. P. A. Wiseman, Ind. Eng. Chem. **5**, 432, 1945.
6. I. Paul, Zschr. Anal. Chem. **35**, 649, 1896.
7. Beythien, Hempel, Wiesemann, — Zschr. Unters. Nahr.-u. Genussm., **48**, 169, 1924.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

И. Годнев и В. Морозов

В этой статье приводятся результаты расчета термодинамических функций окиси этилена. До настоящего времени из термодинамических функций окиси этилена была вычислена только теплоемкость при трех температурах (Кистяковский и Райс [2]). Линнет [3], выполнивший измерения по спектру комбинационного рассеяния и инфракрасному спектру циклопропана и окиси этилена, произвел вычисления термодинамических функций только для циклопропана*.

Наши вычисления были выполнены по известным формулам для молекул без внутреннего вращения [4, 5]. Молекула окиси этилена имеет симметрию C_{2v} и число симметрии $\sigma = 2$.

Главные центральные моменты инерции окиси этилена были приняты при наших вычислениях согласно неопубликованным данным Леви, цитированным Эйстером [6] (табл. 1). С другой стороны, мы вычислили моменты инерции по данным Аккермана и Майера [7] (C — C 1,56 Å, C — O 1,45 Å, C — H 1,05 Å); угол HCH был принят 117°, как для случая циклопропана. Совпадение данных (табл. 1) оказывается довольно удовлетворительным и соответствует расхождению в энтропии на 0,1 кал/град. моль. Результатам Аккермана и Майера соответствует $\angle$ COC = 65°, что оказывается близким к значению 64°, вычисленному Г. Пай [8].

Таблица 1

Момент инерции	Данные Леви	Наши вычисления
J_{xx}	$39{,}2 \cdot 10^{-40}$	$40{,}27 \cdot 10^{-40}$
J_{yy}	$31{,}8 \cdot 10^{-40}$	$32{,}62 \cdot 10^{-40}$
J_{zz}	$59{,}0 \cdot 10^{-40}$	$62{,}16 \cdot 10^{-40}$

Частоты нормальных колебаний окиси этилена (15 частот), определенные частично Линнетом [3] (14 частот), были пересмотрены Кистяковским и Райсом [2]. Последние авторы приписали для частоты «CH_2 качающего» (CH_2 rocking) колебания, которая осталась неопределенной при измерениях Линнета, значение 1350 см$^{-1}$ и изменили частоту деформационного колебания углеродного остова 811 см$^{-1}$ на 1100 см$^{-1}$.

Нами было пересмотрено определение частот в свете работы Кольрауша и Рейтца [9] по спектру комбинационного рассеяния окиси этилена. Для частот «CH_2 качающего» (CH_2 rocking) и «CH_2 крутящего» (CH_2 twisting) колебаний симметрии A_2, запрещенных в инфракрасном спектре, нами на основании спектра комбинационного рассеяния были приняты соответственно значения 1379 см$^{-1}$ и 1023 см$^{-1}$; частота «CH_2 качающего» (CH_2 rocking) колебания симметрии B_2, вызывающая сомнения по анализу Линнета, была вычислена нами по теплоемкости; найденное значение 1191 см$^{-1}$ согласуется с значением 1172 см$^{-1}$, приведенным Линнетом.

* Следует заметить, что в монографии П. В. Зимакова [1] для вычисления энтропии окиси этилена ошибочно применена формула, выведенная Линнетом для циклопропана.

Колебательный спектр окиси этилена, использованный при вычислениях, приведен в табл. 2, где для сравнения дан также анализ Линнета.

Таблица 2

Характер колебания	Симметрия	Частоты, принятые нами	Частоты Линнета
Валентные колебания CH	A_1	3000	3000
	B_1	3000	3000
	B_2	3062	3062
	A_2	3062	3062
Деформации кольца	A_1	1270	1270
	A_1	807	811
	B_1	868	868
CH_2 деформационные	A_1	1494	1494
	B_1	1453	1453
«CH_2 изгибающие» (CH_2 bending) колебания	A_1	1122	1122
	B_1	1163	1163
«CH_2 качающие» (CH_2 rocking) колебания	B_2	1191	1172
	A_2	1379	—
«CH_2 крутящие» (CH_2 twisting) колебания	B_2	673	673
	A_2	1023	807

В случае частот, принятых нами, получается лучшее совпадение с опытными данными, так как вычисления Кистяковского и Райса были выполнены при старых (см. [10]) значениях постоянных h и k (табл. 3).

Таблица 3

T°K	Опытные данные	По частотам Линнета при CH, rocking колеб. $\nu = 1350$ см$^{-1}$	Данные Кистяковского	Пересчитанные данные Кистяковского	Наши вычисления
307,18	11,80	12,16	11,80	11,75	11,80
337,04	12,79	13,18	12,78	12,74	12,79
371,23	13,96	14,34	13,94	13,91	13,95

Таблица 4

T°K	C°_p	S°	$-\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$	$H^\circ - E_0^\circ$
298,2	11,51	58,13	49,37	2613
300	11,58	58,20	49,42	2634
400	14,90	61,98	52,09	3957
500	17,96	65,64	54,43	5603
600	20,56	69,16	56,60	7534
700	22,74	72,51	58,64	9709
800	24,56	75,66	60,57	12073
900	26,12	78,64	62,41	14608
1000	27,45	81,48	64,18	17295

Результаты вычислений термодинамических функций окиси этилена приведены в табл. 4.

Ивановский химико-технологический институт
г. Иваново

Поступила
10. XI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, 1946.
2. G. B. Kistiakowsky a. W. W. Rice, J. Chem. Phys., 8, 618, 1940.
3. J. W. Linnett, J. Chem. Phys., 6, 692, 1938.
4. J. E. Mayer a. M. G. Mayer, Statistical Mechanics, New York, 1940.
5. H. S. Taylor a. S. Glasstone, Physical Chemistry, New York, 1942.
6. E. H. Eyster, J. Chem. Phys., 6, 576, 1938.
7. P. G. Ackermann a. J. E. Mayer, C., I, 1087, 1937. (J. Chem. Phys., 4, 377, 1936)
8. G. N. Pai, C., 1934, II, 2504.
9. K. W. F. Kohlrausch a. A. W. Reitz, C., 1939, II, 1854.
10. Р. Т. Бердж, УФН, 26, 74, 1944.

О ПРИРОДЕ НИЗКОГО ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ПРИ РАЗРЯДЕ ИОНОВ ОЛОВА

М. Лошкарев и А. Крюкова

Заметное влияние поверхностноактивных веществ на кинетику катодного процесса общеизвестно [1]. В большинстве случаев, однако, введение подобных соединений приводит к сравнительно небольшому увеличению поляризации. В связи с этим значительный интерес представляет выяснение природы действия некоторых органических веществ, например типа фенолов, приводящих к резкому затормаживанию реакции разряда олова.

Катодное осаждение Sn из растворов его простых двухвалентных солей протекает без заметной химической поляризации. В присутствии же в растворе небольшого количества некоторых фенолов или ароматических замещенных аммония (дифенил- и трибензиламины) кинетика катодного процесса существенно изменяется. Обратимое осаждение олова происходит лишь в области весьма незначительных токов, переход за которые приводит к резкому скачку потенциала с последующим плавным изменением его величины по типу водородной кривой. По своему характеру этот скачок напоминает наступление диффузионного предельного тока, но отличается от него необычайно низкой величиной [2]. В некоторых случаях, например, для растворов 0,25 *N* $SnSO_4$, содержащих несколько таких активно действующих добавок (дифениламин, тимол, β-нафтол) и желатину, предельный ток снижается до величины 0,1—0,2*m*A/см², что в 50—100 раз меньше его нормального значения, рассчитанного для обычной диффузии ионов Sn^{**} к поверхности электрода.

Проведенные исследования показали, что причину этого явления можно искать лишь в адсорбции вводимых веществ поверхностью растущего катодного осадка. Нужно также отметить, что создаваемые в этом случае адсорбционные пленки должны быть почти сплошными и обладать весьма малой проницаемостью для того, чтобы оказывать описанный выше резкий тормозящий эффект. Такие пленки на границе металл|раствор были неоднократно обнаружены Фрумкиным и сотрудниками [3] при изучении емкости двойного слоя.

Катодное осаждение олова в их присутствии можно представить себе либо путем разряда в отдельных открытых участках электрода, [4] либо, по А. Н. Фрумкину, равномерным проникновением через всю ее поверхность части ионов, обладающих достаточным запасом кинетической энергии, с последующей электрокристаллизацией вблизи мест проникновения.

Первое предположение исходит из обычных представлений о кинетическом равновесии адсорбции, благодаря которому даже в области практического насыщения поверхности имеется некоторое количество свободных мест, на которых и концентрируется разряд Sn^{++}. Вследствие очень небольшой доли открытой поверхности фактическая плотность тока на этих участках становится весьма высокой, благодаря чему диффузия резко отстает от разряда.

Объяснение роста осадка подобным механизмом наталкивается на известные затруднения, связанные с размером и продолжительностью

существования открытых мест. Очень мелкокристаллические и равномерные отложения олова, а также нарисованная кинетическая картина требуют большого числа очень мелких и быстро меняющих свое расположение пор. Однако при молекулярном размере открытых мест количество их должно быть относительно велико, что привело бы к перекрытию соседних диффузионных слоев. Величина предельного тока в этом случае не могла бы быть слишком низкой, а быстрое изменение расположения пор способствовало бы еще большему его возрастанию.

Более вероятным в этом отношении является высказанное выше предположение об относительно равномерном проникновении разряжающихся ионов через пленку, мерой сопротивления которой может служить энергия активации этого процесса.

Нетрудно видеть, что при больших величинах последней повышение скорости катодного процесса может в конечном счете привести к появлению предельного тока.

Для обоих механизмов разряда связь потенциалов с плотностью тока в первом приближении охватывается уравнением концентрационной поляризации, в котором значение предельного тока возрастает пропорционально содержанию разряжающихся ионов и очень резко увеличивается с ростом температуры. Существенное различие в величинах $D_{пр}$ может наблюдаться лишь при размешивании раствора. В первом случае (диффузия к порам) для малой толщины адсорбционного слоя по сравнению с диффузионным, значение $D_{пр}$ с увеличением скорости перемешивания должно в какой-то мере возрастать вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя. Наоборот, для активационного механизма должно сохраняться постоянство предельного тока.

Выделение олова на твердом катоде

В предшествующей работе нами было установлено заметное изменение $D_{пр}$ с увеличением скорости вращения дискового катода. Однако зависимость $\lg D/\lg \omega$ не только не имела коэффициент наклона, равный 0,5, как это требуется по уравнению Левича [5] для чисто диффузионных токов:

$$i_{пред} = \frac{(z_1 + z_2)\, e z_1\, D_1\, C}{1{,}62 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/6}} \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}, \quad *$$

но и вообще не была прямолинейной. Характерно, что в области не слишком больших скоростей вращения величина n в уравнении $D = k_{\omega}^{n}$ в несколько раз ниже требуемой и только при очень высоких скоростях вращения заметно повышается.

Растворы, в которых производились эти опыты, содержали наряду с поверхностноактивными веществами желатину, присутствие которой давало возможность значительно понизить величину $D_{пр}$ и улучшить структуру осадка. Наличие последней могло исказить результаты как вследствие изменения кинематической вязкости с уменьшением толщины диффузионного слоя, так и из-за отрыва непрочно связанных с электродом коллоидных полислоев. При высоких скоростях вращения такое сбрасывание коллоидов должно было бы привести к значительному повышению предельного тока.

В отсутствие коллоида низкий предельный ток и вполне удовлетворительная структура оловянных отложений могут быть получены при одновременном введении в раствор дифениламина и одного или нескольких активнодействующих фенолов (β-нафтол, тимол, m-крезол и т. д.).

* Все члены этого уравнения, за исключением ω, для заданных условий опыта представляют собой постоянные величины, не зависящие от скорости вращения катода.

Для одного из таких электролитов мы изучали влияние скорости вращения катодного диска на величину $D_{пр}$. Результаты этих опытов даны в табл. 1 и изображены на рис. 1.

Для сравнения там же приведены измерения в оловянных электролитах с одновременной добавкой тех же поверхностноактивных веществ и коллоида, а также в чистых растворах медного купороса.

Приведенная в табл. 1 зависимость предельного тока для катодного выделения меди от скорости вращения удовлетворительно согласуется с уравнением Левича, причем значение n составляет 0,5. Отклонение от прямолинейного хода наблюдается лишь для наибольших скоростей вращения и связано с изменением структуры поверхности при высоких плотностях тока.

Зависимость $\lg D/\lg \omega$ для растворов с одновременной добавкой коллоида и фенолов выражена также весьма резко, но не имеет прямолинейного характера. В отличие от этих кривых, предельный ток для раствора с одними поверхностноактивными веществами возрастает с увеличением вращения диска очень слабо. Значение n для этого случая составляет всего лишь 0,1.

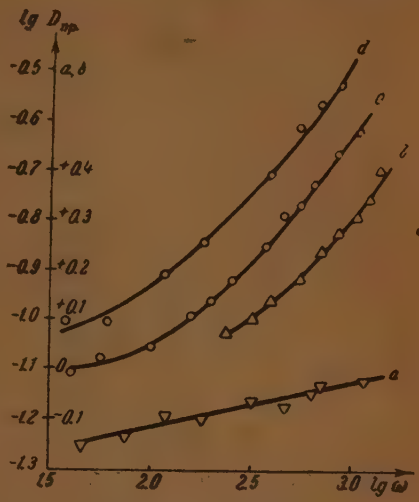


Рис. 1. Зависимость предельного тока от скорости вращения дискового катода. Состав раствора: 0,25 N $SnSO_4$ и 2 N H_2SO_4. Поверхностно-активные и коллоидные добавки:

a — тимол, β — нафтол и дефениламин, b — ксиленол и желатина, c — раствор (а) и желатина, d — β-нафтол и желатина

Характерно, что при переходе к меньшим скоростям вращения или при остановке диска прежние значения предельных токов достигаются не сразу, что указывает на происходящую здесь заметную перестройку поверхности. Таким образом,

Таблица 1

Зависимость предельного тока от скорости вращения дискового катода для осаждения олова и меди

Состав оловянного электролита: 0,25N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4 и поверхностноактивные вещества (насыщ.) t=20° С

№ по пор.	Оловянный электролит с добавками								0,05N $CuSO_4$ 1,0 N H_2SO_4 без добавок	
	β-нафтол, тимол, дифениламин		β-нафтол, тимол, дифениламин, желатина—1 г/л		β-нафтол, желатина 1 г/л		ксиленол, желатина 1 г/л			
	ω	$D_{пр}$	ω	$D_{пр}$	ω	$D_{пр}$	ω	$D_{пр}$	ω	$D_{пр}$
1	47	0,695	40	0,079	38	0,091	240	1,19	50	4
2	77	0,726	102	0,088	62	0,093	320	1,27	90	5,2
3	152	0,803	159	0,103	118	0,122	400	1,38	158	6,9
4	182	0,790	259	0,120	183	0,143	560	1,50	270	9,1
5	328	0,861	378	0,141	398	0,196	720	1,75	435	11,6
6	470	0,843	562	0,171	542	0,246	920	1,90	824	18,7
7	651	0,906	656	0,189	692	0,274	1080	2,05	1285	32,5
8	714	0,930	860	0,216	903	0,299	1240	2,22	—	—
9	1195	0,952	1114	0,261	—	—	1400	2,52	—	—

можно считать, что предельный ток в подобных системах, повидимому, не является следствием диффузионных процессов в растворе.

Опыты с ртутным катодом

Величина предельного тока обычно заметно зависит от структуры и фактической поверхности осадка. В нашем случае эта связь должна быть выражена особенно резко. Поэтому определение $D_{пр}$ на твердом катоде наталкивается на известные затруднения, которые могут быть исключены, например, при осаждении олова на ртутном электроде Гейровского. Возможность использования такого катода для наших целей зависела от прочности адсорбционной пленки указанных органических веществ на ртути.

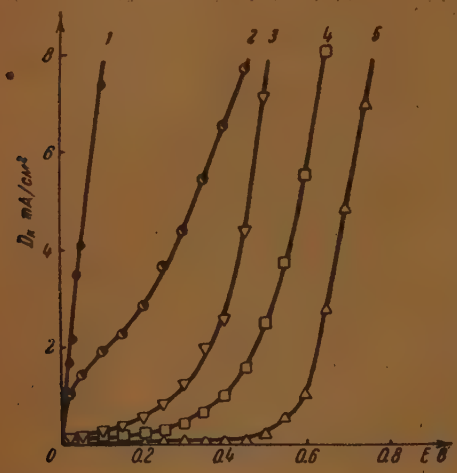


Рис. 2. Неподвижный ртутный катод. Кривые D/E ванны для чистого раствора 0,25N $SnSO_4$ (*1*) и с добавками желатины (*2*), дифениламина (*3*), дифениламина, тимола и β-нафтола (*4*) и трех последних компонентов с желатиной (*5*)

Ранее нами было установлено [6], что осаждение олова из технических крезолсульфоновых электролитов на струйчатом ртутном катоде вследствие образования на поверхности адсорбционной пленки протекает с большой химической поляризацией. Позднее Кольтгоф и Барнум [7] отмечали сдвиг потенциала восстановления цистина при введении в раствор камфоры или тимола. Таким образом, и при осаждении олова на ртути можно было ожидать повторения описанных выше особенностей кинетики этого процесса.

Первые измерения проведены нами на неподвижном ртутном катоде. Опыты производились в стеклянном цилиндре с налитой на дно ртью, над которой на расстоянии 3 см располагался круглый оловянный анод. В качестве электролита в этих и последующих опытах использовался раствор, содержащий 0,25 N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4 и добавки фенолов, дифениламина или желатины. В связи с незначительными величинами iR электролита и анодной поляризации, которая очень слабо зависит от добавок поверхностноактивных веществ, в опытах измерялась зависимость напряжения на ванне от силы тока.

Как видно на рис. 2, ход кривых D/E для чистого $SnSO_4$ и с добавками различен. В первом случае напряжение на ванне составляет даже для наибольших значений D всего лишь 0,1—0,15 V, что соответствует в основном омическому падению напряжения в электролите. Катодное выделение олова при этом происходит практически при обратимом потенциале. Введение желатины несколько увеличивает E в области больших токов. Наконец, для добавок дифениламина, затем дифениламина с тимолом и β-нафтолом и в особенности для совместного введения последних трех добавок с желатиной кривые D/E резко меняют свое направление. Характерно, что на последних трех кривых отчетливо виден низкий предельный ток. Как и в предыдущем случае, сдвиг потенциала до подъема кривой составляет 0,3—0,5 V и изменяется в зависимости от сорта вводимых активных добавок.

На рис. 3 представлены результаты аналогичных измерений на капающем катоде для скорости вытекания ртути в 76 кап/мин. Как видно из него, введение поверхностноактивных веществ приводит к резкому изменению кривой i/E, которая сначала идет вблизи оси абсцисс и поднимается вверх к предельному току чистого раствора лишь при достижении поляризации 0,3—0,4 V.

Роль найденных нами добавок здесь сводится не только к гашению обнаруженных Фрумкиным [8] поверхностных движений ртути, что было детально изучено в работах Крюковой [9], но и к резкому торможению самого электродного процесса, в силу которого в области потенциалов адсорбции наблюдается понижение тока до величин, в десятки раз меньших тока диффузии.

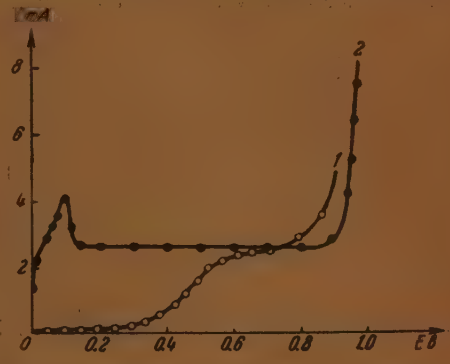


Рис. 3. Изменение силы тока с напряжением для разряда олова на капающем катоде.

1 — раствор насыщен β-нафтолом, тимолом и дефениламином, 2 — чистый оловянный электролит

Таким образом, обнаруженный механизм действия поверхностноактивных веществ на твердом катоде сохраняется и для ртутного электрода. Ниже приводятся цифровые и графические данные для зависимости величины предельного тока от скорости капания ртути. Все измерения производились при напряжении на системе Sn^+ $0{,}25N SnSO_4$, $2N H_2SO_4$, H_2O, добавки $|Sn^-(Hg)$, равном 0,2 V, т. е. в области потенциалов, соответствующих наличию предельного тока.

В чистом растворе $SnSO_4$ зависимость тока от скорости капания определялась дважды, для $E = 0{,}2$ и 0,02 V. В первом случае мы имели дело с явно выраженным предельным током диффузии, при пониженном же напряжении на ячейке $D_{пр}$ не достигалось. В соответствии с этим прямая b на рис. 4 имеет значительный угол наклона, в то время как прямая a идет параллельно оси абсцисс. Остальные кривые по характеру наклона можно разбить на две группы, тяготеющие к a или b. При этом к a относятся зависимости для растворов с добавкой только одних поверхностноактивных веществ*. Во всех опытах с добавками наклон кривых i/v при больших скоростях капания заметно увеличивался, что, повидимому, связано с отставанием адсорбции от скорости обновления поверхности.

Различие в величинах $D_{пр}$ значительно скрадывает деление на группы, так как при его учете нужно исходить из относительного изменения тока, а не из абсолютной величины его прироста. На рис. 4 обращает на себя внимание прямолинейный ход кривых в большом диапазоне скоростей капания. Это обстоятельство нами было использовано для определения относительного увеличения предельного тока. Экстраполяцией с прямолинейного участка на ось ординат были получены условные токи, соответствующие нулевой скорости капания (i_0), затем для каждого значения v определялось отношение i/i_0. Результаты такого расчета представлены на рис. 5. Вышеупомянутое деление на две группы здесь выступает очень резко. Для растворов с добавкой поверхностноактивных веществ без кол-

* Интересен в этом отношении случай с камфорой, для добавки которой увеличение скорости капания сначала приводит к снижению, а затем уже к постоянству предельного тока. Причина этого явления еще не выяснена. Однако оно не обусловлено изменением размера капли. Характерно, что действие камфоры на неподвижной ртути значительно ниже, чем на капающем катоде.

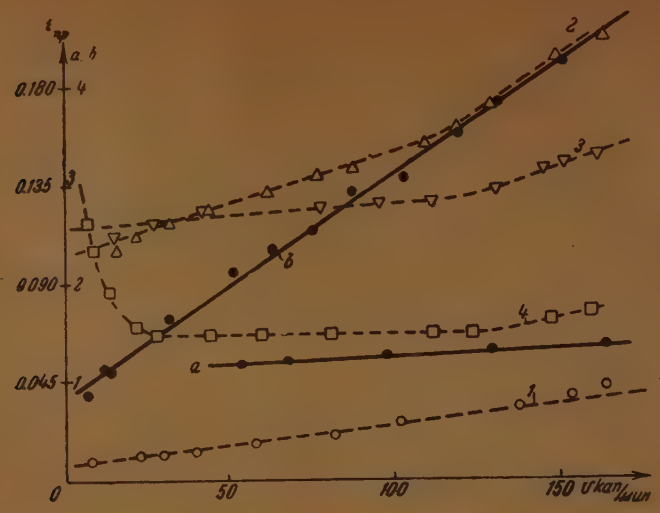


Рис. 4. Зависимость тока от скорости капания ртути для v = 0,02 *b* (*a*) и 0,2 *b* (*b* и *1—4*.)

Добавки: *1* — дифениламин, тимол, β-нафтол и желатина, *2* — дифениламин, тимол и β-нафтол, *3* — водноспиртовый электролит с теми же добавками, *4* — раствор насыщен камфорой

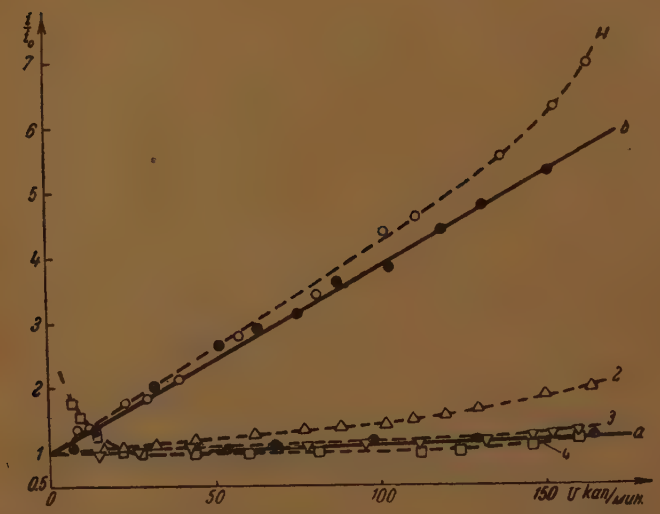


Рис. 5. Относительное изменение тока i/i_0 с увеличением скорости капания для растворов рис. 4

лоидов наблюдается лишь незначительное изменение предельного тока. Особенно характерны в этом отношении даные для выделения олова из растворов с камфорой, для которых предельный ток, начиная с $v = 30$ кап/мин. до момента начала отставания адсорбции от скорости обновления поверхности ($v = 130$), сохраняется строго постоянным.

Практическая независимость предельного тока от факторов, изменяющих диффузию, делает более вероятным предположение о плотном покрытии электрода адсорбционной пленкой и активационном механизме проникновения через нее разряжающихся ионов олова.

Таблица 2

Зависимость предельного тока от скорости капания ртути

Состав электролита 0,25 N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4, t=20° С. Содержание Sn в амальгаме = 0,1%

№ по пор.	Чистый раствор				β-нафтол, тимол, дифениламин		β-нафтол, тимол, дифениламин, желатина 1 г/л		Камфора нас.		Водно-спиртов. электролит с 3 доб.	
	E=0,2 V		E=0,02 V									
	v $\frac{кап}{мин}$	i mA	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i
1	7	0,85	54	1,14	16	0,105	8	0,0082	7	0,117	15	0,111
2	12	1,11	68	1,20	22	0,111	23	0,0107	9	0,105	27	0,117
3	14	1,08	98	1,26	32	0,117	30	0,0111	14	0,084	43	0,122
4	32	1,62	130	1,29	44	0,123	40	0,0125	22	0,069	78	0,124
5	52	2,10	164	1,33	62	0,132	58	0,0166	28	0,066	96	0,126
6	64	2,31	210	1,36	77	0,138	82	0,0206	44	0,066	112	0,125
7	76	2,49	—	—	88	0,141	102	0,0262	60	0,066	132	0,132
8	88	2,88	—	—	110	0,153	112	0,0274	81	0,066	146	0,141
9	104	3,03	—	—	120	0,159	138	0,0330	112	0,066	152	0,144
10	120	3,50	—	—	130	0,171	154	0,0375	124	0,067	162	0,147
11	132	3,80	—	—	150	0,192	164	0,0413	148	0,072	—	—
12	152	4,20	—	—	164	0,201	—	—	160	0,076	—	—

Резкое торможение разряда Sn^{++} в присутствии некоторых органических соединений может иметь значение при полярографическом определении олова. Как это следует из изложенного выше, присутствие в растворе фенолов, ароматических аминов и ряда других, еще не изученных веществ, находящихся, например, в техническом крезол- и фенолсульфоновых электролитах, должно приводить к резкому искажению полярографической волны. При этом из-за низкого предельного тока создается впечатление об изменении потенциала выделения.

Как уже указывалось выше, к такому заключению пришел, например, Кольтгоф, обнаруживший сдвиг волны восстановления цистина на 0,8 V при введении в испытуемый раствор камфоры. В действительности здесь имеет место обнаруженное резкое торможение катодной реакции, связанное с проникновением разряжающихся ионов через пленку. Полярограммы разряда олова для описанных систем приведены на рис. 6 и 7. Исследуемые растворы содержали 0,02 N $SnSO_4$ и 1 N H_2SO_4.

Кривая для чистого раствора $SnSO_4$ (рис. 6) имеет заметный максимум, связанный с поверхностными движениями ртути, и уже отмеченный нами при изучении кривых i/E для капающего катода. Введение 1 г/л желатины (*b*) приводит к появлению нормальной полярографической волны с несколько пониженной высотой, но с тем же значением потенциала выделения Sn. Добавка тимола и дифениламина, а также совместное введение их с желатиной, смещают видимый потенциал выделения более чем на 0,4 V. В связи с последним и из-за заметной деполяризации выделения водорода волна разряда олова из этих растворов становится слабо выраженной. На рис. 7 даны кривые для растворов с одной желатиной и совместно с каждым из поверхностноактивных веществ: дифениламином, тимолом и β-нафтолом. Характерно, что каждому вводимому

соединению соответствует своя величина сдвига волны, причем значение ΔE возрастает при переходе от дифениламина к тимолу и β-нафтолу. Как известно, такая же последовательность нами обнаружена для сбросов потенциалов на предельном токе при разряде олова на твердом электроде. В этом же ряду возрастают потенциалы совпадения электрокапиллярных кривых для чистого и содержащего перечисленные вещества сернокислых растворов. Наконец, обращает на себя внимание наличие небольшого увеличения тока на кривой (желатина + β-нафтол) в точке начального

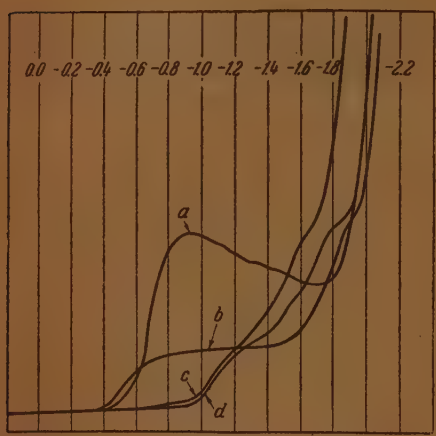


Рис. 6 Полярограммы разряда олова.

a — чистый раствор $SnSO_4$, *b* — добавка желатины, *c* — тимола и дифениламина, *d* — тимола, дифениламина и желатины

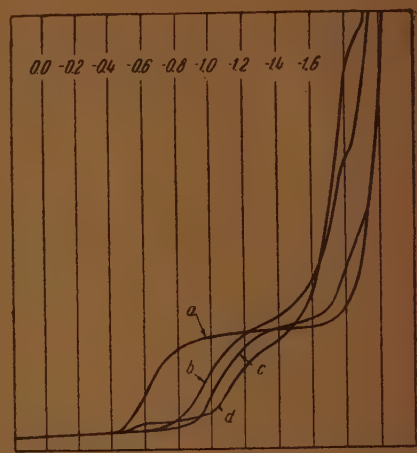


Рис. 7. Полярограмма разряда олова из растворов, содержащих:

a — одну желатину, *b* — желатину + дифениламин, *c* — желатину + тимол, *d* — желатину + β-нафтол

потенциала выделения олова. Эта величина *i*, характерная для промежутка *E* от 0,4 до 0,9 V, соответствует предельному току, имеющему достаточно большое значение для того, чтобы быть обнаруженным на полярограмме. В остальных случаях эти токи значительно ниже.

Уже после окончания экспериментальной части этой работы нам удалось ознакомиться с наблюдениями Гейровского [10] над изменением полярографической волны восстановления нитробензола и осаждения свинца под влиянием адсорбции на ртутной поверхности пиридина. Существо обнаруженного им явления сводилось к разделению одной волны на две, из которых первая имела значительно меньший предельный ток. Как видно из рис. 8, действие пиридина в общем аналогично описанному нами выше влиянию β-нафтола и желатины на реакцию разряда олова. В обоих случаях торможение электродного процесса происходит при значениях потенциала, близких к максимуму электрокапиллярной кривой, т. е. в области адсорбции нейтральных молекул поверхностноактивных веществ, и заканчивается с разрушением адсорбционной пленки. Можно считать, что выдвинутое нами предположение о механизме влияния поверхностноактивных веществ на разряд олова удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для некоторых других электродных процессов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы и постоянное внимание к работе.

Выводы

1. Изучены предельные токи при осаждении олова на ртутном и дисковом катодах из растворов с добавками фенолов, дифениламина и желатины.

2. Установлено, что осаждение олова на ртути в присутствии вышеуказанных поверхностноактивных соединений сопровождается низким предельным током и большой химической поляризацией.

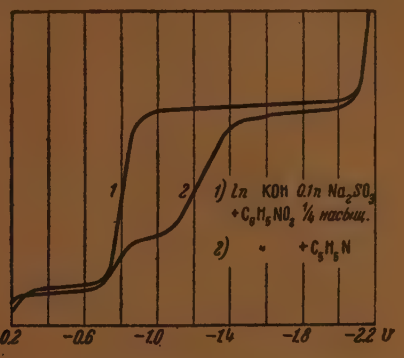


Рис. 8. Опыты Гейровского по восстановлению нитробензола на струйчатом ртутном электроде из чистого щелочного раствора (*1*) и с добавкой 1% пиридина (*2*)

3. Для растворов, содержащих одни поверхностноактивные вещества (без коллоида), обнаружена очень слабая зависимость предельного тока от скорости вращения дискового катода. Аналогичная картина наблюдается на капающем ртутном электроде при изменении скорости вытекания ртути, что согласуется с активационным механизмом проникновения ионов через адсорбционную пленку.

4. Установлено значительное смещение полярографической волны выделения олова в присутствии вышеуказанных добавок, обусловленное резким торможением катодного процесса.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
26. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. Ф. Х., **21**, 201, 1947. З. Иофа, Б. Кабанов, Я. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим., **13**. 1105, 1939; В. Стендер, Е. А. Павлов и В. Д. Будон, Ж. П. Х., **17**, 299, 1944; И. Г. Щербаков, М. А.. Лошкарев и А. Г. Лошкарев, «Цветные металлы», **9**, 77, 1939.
2. М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. хим., **21**, 219, 1947.
3. А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН СССР, **18**, 9, 1938; A. Ksenoffontov, M. Proskurnin a. A. Gorodetzkaja, Acta Physicochimica URSS **9**, **1**, 1938.
4. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Ж. О. Х., **9**, 1412, 1939.
5. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **18**, 335, 1944.
6. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова. Цитиров. выше.
7. I. M. Kolthoff a. C. Barnum, Journal Amer. Chem. Soc. 63, 520, 1941.
8. Гейровский, Полярографический метод 70—86 ОНТИ, 1937; D. Ilcovic, Collection 8, 13, 1936; B. Bruns a.A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS I, 239, 1934; B. Bruns, A. Frumkin, S. Iofa, Acta Physicochimica URSS, **9**, 359, 1938.
9. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946; **21**, 365, 1947.
10. I. Heyrovsky, Collection **12**, 11, 1947.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК ПРИ КАТОДНОМ ОСАЖДЕНИИ ОЛОВА

М. Лошкарев и А. Крюкова

Резкое улучшающее действие на структуру оловянного осадка небольших добавок к электролиту некоторых органических веществ отмечалось во многих работах [1]. Это влияние тесным образом связано с появлением значительной необратимости катодного процесса. Общая величина поляризации при относительно больших токах достигает, в зависимости от сорта и концентрации вводимых веществ, величин порядка 0,5—0,7 V [2], наблюдающихся лишь для металлов железной группы. Характерной особенностью поляризационных кривых в этом случае является наличие очень низкого предельного тока со сбросом потенциала на несколько десятых вольта, за которым продолжается монотонное изменение последнего с током.

В таких электролитах структура катодного осадка закономерно изменяется в зависимости от величины предельного тока, а именно, при прочих равных условиях более низкому $D_{пр}$ соответствует меньший размер и большая равномерность роста кристаллов. Для наиболее низких его значений (0,2—0,5 $mA/см^2$) наблюдаются зеркальные отложения металла.

В одной из работ нами было высказано предположение, что появление низкого предельного тока связано с образованием на поверхности оловянного электрода плотной почти непроницаемой для разряжающихся ионов пленки поверхностноактивных веществ [3], резко замедляющей скорость катодного процесса и смещающей потенциал катода до значений, соответствующих началу десорбции молекул пленки. До настоящего времени изучение этого интересного эффекта сводилось лишь к выяснению хода поляризационных кривых и структуры осадка в зависимости от природы вводимого поверхностноактивного вещества. Между тем проницаемость таких пленок, а, следовательно, величина предельного тока, поляризация процесса и структура осадка должны в значительной мере определяться и концентрацией добавок. Изучение этого вопроса позволяет уточнить высказанное выше предположение о характере действия поверхностноактивных веществ на кинетику катодного процесса.

В работе изучается изменение $D_{пр}$ в зависимости от концентрации фенола, крезола и их сульфоновых кислот, а также совместное действие нескольких поверхностноактивных веществ на величину предельного тока.

Методика работы

Измерения поляризации и предельных токов производились в кислых растворах сульфата олова, содержащих 15 г Sn^{++}, 98 г H_2SO_4 и 1 г желатины на литр. Электролит готовился цементацией меди из раствора перекристаллизованного х. ч. $CuSO_4$ с помощью электролитически полученного губчатого олова. Препараты фенола и крезола перед употреблением очищались перегонкой. В качестве чистого *m*-крезола использовался препарат Кальбаум. Сульфирование фенола производилось моногидратом H_2SO_4 в течение 48 час. при комнатной температуре с предварительным одночасовым нагревом реакционной смеси до 100° С. Для приготовления крезолсульфоновой кислоты перегнанный крезол обрабатывался эквивалентным количеством олеума и смесь выдерживалась в течение 1 часа при 105° С. Полная очистка сульфоновых кислот от остатков непросульфированных продуктов и смол производилась переосаждением соответствующих бариевых солей и обработкой их свинцовых солей сероводородом и активированным углем. Подробно эта методика описана ниже.

Нами было замечено значительное увеличение растворимости β-нафтола, тимола и других активных добавок в присутствии фенола, крезола и их сульфоновых кислот. Поэтому при изучении влияния последних компонентов на предельные токи в насыщенных растворах вышеуказанных веществ рассчитанное количество фенола и фенолсульфоновой кислоты вводилось в приготовленный для всей серии опытов электролит, предварительно насыщенный β-нафтолом, тимолом или ксиленолом. Мы не могли получить достаточно концентрированной фенолсульфоновой кислоты и последняя для предотвращения разведения раствора, добавлялась к нему в виде оловянного электролита с соответствующими количествами желатины и добавок.

Измерения поляризации производились при 20° С прямым компенсационным методом с помощью потенциометра системы РАПС. Для предупреждения ошибки, связанной с влиянием структуры поверхности на величину предельного тока, платиновый катод перед измерением поляризации в течение 15 мин. покрывался оловом из стандартного раствора (0,25 N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4, желатины 1 г/л; β-нафтол и дифениламин — насыщен) при $D_k = 2$ A/дм². Поверхностное натяжение ртути в растворах серной и фенолсульфоновой кислот определялось по методике, разработанной Фрумкиным и сотрудниками.

Обсуждение результатов

На рис. 1 изображены поляризационные кривые для технических оловянных электролитов с различным содержанием фенолсульфоновой кислоты.

Как нетрудно видеть, повышение ее концентрации приводит сначала к снижению, а затем к росту предельного тока. Аналогичная картина наблюдается также и для крезолсульфоновых растворов. Характерно, что опыты с различными партиями фенолсульфоновой кислоты давали сильно колеблющиеся значения $D_{пр}$, причем увеличение количества вводимой при сульфировании H_2SO_4 приводило к увеличению предельного тока, т. е. к уменьшению поверхностной активности продукта. Тщательная очистка электролита активированным углем несколько повышала предельный ток, но не уничтожала указанных отклонений.

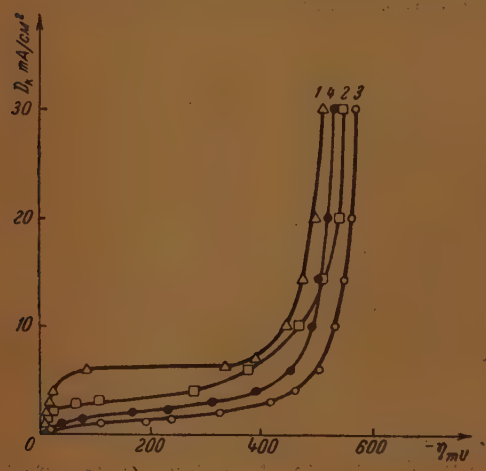


Рис. 1. Поляризационные кривые для растворов с различной концентрацией сырой фенолсульфоновой кислоты. Содержание $C_6H_4OHSO_3H$; *1* — 0,005 м/л; *2* — 0,05 м/л; *3* — 0,5 м/л; *4* — 1,5 м/л

Можно было поэтому предполагать, что величина предельного тока в значительной мере определяется либо различным составом образующихся при сульфировании веществ, либо остатками непрореагировавшего фенола. Удаление последнего в силу значительной склонности фенолсульфоновой кислоты к образованию сольватного соединения с фенолом оказалось возможным лишь при переосаждении ее в виде бариевой соли и приготовлении чистой кислоты разрушением последней H_2SO_4.

Действительно, этот метод позволил получить свободный от фенола продукт, обладающий совершенно иными свойствами. Кривая зависимости $D_{пр}$ от содержания фенолсульфоновой кислоты (рис. 2) не имела описанного выше минимума и шла почти параллельно оси абсцисс, лишь слегка понижаясь по мере увеличения концентрации. При этом величина предельного тока составляла около 10mA/см², т. е. была близка к значению, соответствующему обычной диффузии ионов Sn^{++} к поверхности

электрода [2], а осадок представлял скопление отдельных, плохо связанных между собою крупных иглообразных кристаллов.

Проведенные нами измерения электрокапиллярных кривых (рис. 3) в растворах H_2SO_4 и обычной и перекристаллизованной (в виде бариевой

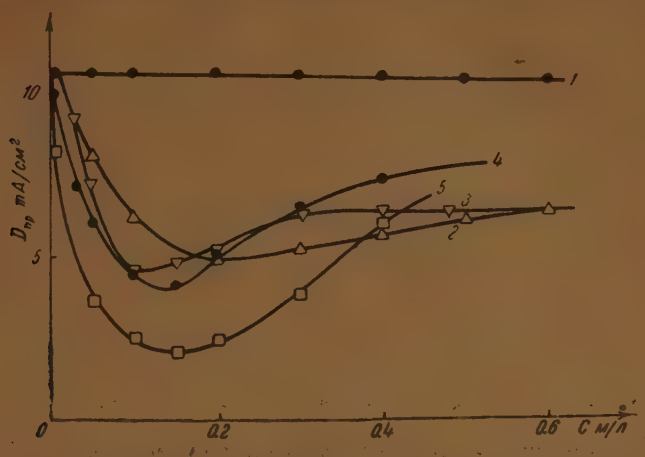


Рис. 2. Зависимость предельного тока при разряде олова от концентрации фенолсульфоновой кислоты (*1*, *2*, *3*) и фенола (*4*, *5*)

1 — добавка чистой фенолсульфоновой кислоты, *2* и *3* — искусственные смеси из чистой фенолсульфоновой кислоты и фенола в соотношении 5/6 и 10/6; *4* и *5* — предельные токи для чистого и сырого фенола

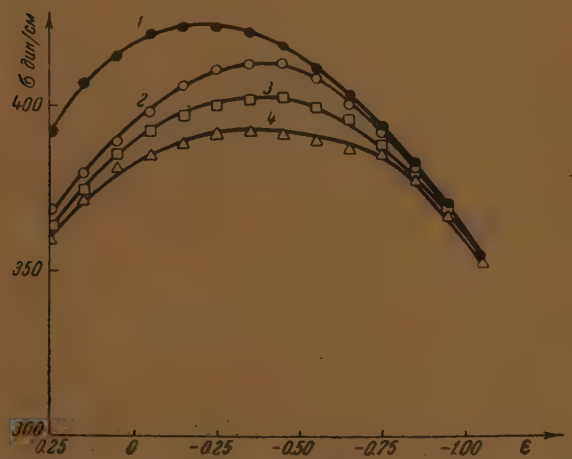


Рис. 3. Поверхностное натяжение ртути в растворах чистой H_2SO_4: (*1*) перекристаллизованной (*2*) и неочищенной (*3*) фенолсульфоновых кислот и чистого фенола (*4*)

соли) фенолсульфоновой кислоты показали меньшую поверхностную активность последней. Возможно, что наблюдающееся понижение поверхностного натяжения по сравнению с сернокислым раствором частично определяется следами фенола, полное удаление которого из-за значительной растворимости фенолсульфоновокислого бария невозможно.

Чистая фенолсульфоновая кислота оказалась, таким образом, совершенно не деятельной. Искусственное введение в раствор фенола сразу приводило к появлению прежней картины. Характерно, что расположение минимума предельного тока зависело от соотношения фенола и кислоты в приготовленной смеси. Так, например, при соотношении исходных компонентов, равном 5/6 и 10/6, минимумы располагались на концентрации фенолсульфоновой кислоты, соответствующей 0,2 и 0,1 г.-экв. на литр, что отвечает одной и той же концентрации фенола, равной 0,16 м/л. Наконец, как это следует из табл. 1, зависимость предельного тока от концентрации фенола в отсутствии сульфокислоты имеет минимум при 0,15 м/л, т. е. при том же его содержании.

Таблица 1

Зависимость предельного тока от концентрации фенола и фенолсульфоновой кислоты

№ по пор.	Конц. в м/л	$D_{пр}$ mA/см²		
		неочищ. фенол	чистый фенол	чистая фенолсульфон. кисл.
1	0,005	8,2	9,9	10,6
2	0,05	3,6	6,0	10,6
3	0,10	2,5	4,4	10,6
4	0,15	1,8	4,0	10,6
5	0,20	2,4	5,0	10,6
6	0,30	3,8	6,4	10,5
7	0,40	6,0	7,3	10,5

Аналогичная зависимость предельных токов от концентрации наблюдается и для добавок крезола, несмотря на значительно меньшие величины последних. Характерно, что $D_{пр}$ для чистого *m*-крезола (табл. 2) ниже, чем для неочищенной смеси его трех изомеров.

Таким образом, в отличие от фенола, чистый *m*-крезол представляет собой высокоактивный продукт, введение которого значительно более резко тормозит катодный процесс. По своему влиянию на последний он может быть отнесен к обнаруженной нами ранее группе высокоактивных добавок. Введение 0,005—0,010 м/л *m*-крезола приводит к понижению $D_{пр}$ до величины 0,5—0,8 mA/см², характерной, например, для действия β-нафтола или тимола.

Влияние крезолсульфоновой кислоты, не очищенной от остатков крезола, но свободной от продуктов осмоления, заметно слабее, чем действие чистого *m*-крезола. Низкие предельные токи достигаются в этом случае лишь при концентрациях порядка 0,05—0,1 м/л, т. е. при содержании добавки в 10 раз большем. Характерно, что при сульфировании крезола около 10% его обычно остается не прореагировавшим. По аналогии с действием фенолсульфоновой кислоты можно было предположить, что предельный ток и в этом случае в значительной мере определяется остатками крезола.

Для получения совершенно чистой, свободной от смол и крезола крезолсульфоновой кислоты были проведены следующие операции:

1. Нейтрализация продукта сульфирования $Ba(OH)_2$ и выкристаллизация крезолсульфоновокислого бария.

2. Разложение $Ba(C_6H_3CH_3OHSO_3)_2$ серной кислотой и удаление избытка серной кислоты глетом, с переводом части крезолсульфоновой кислоты в свинцовую соль.

3. Осаждение PbS сероводородом.

4. Обработка полученного раствора кислоты активированным углем.

Результаты измерений предельных токов в растворах с этим продуктом представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость предельного тока от концентрации крезола и его сульфокислоты

№ по пор.	Концентр. крезола	Предельный ток для различн. добавок в $mA/см^2$		
		чистый *m*-крезол	крезол неочищенный (смесь изомеров)	чистая крезолсульфоновая кислота
1	0,005	0,8	2,4	10,0
2	0,05	0,3	0,64	9,8
3	0,10	1,2	1,8	9,6
4	0,20	5,2	3,4	9,4
5	0,30	—	4,65	9,4

Как нетрудно видеть, чистая крезолсульфоновая кислота совершенно не активна. Таким образом, анионы рассмотренных сульфоновых кислот не влияют на кинетику катодного осаждения олова и описанный выше эффект следует отнести за счет действия нейтральных молекул фенола и крезола.

В связи с последним следует отметить, что обнаруженые нами в предшествующей работе такие активно действующие соединения, как α- и β-нафтолы, тимол, ксиленол и частично дифениламин находятся в растворе не в ионной форме. Известно также, что осаждение олова из чистых растворов, содержащих любые ионы, не образующие с Sn^{++} комплекса, протекает без поляризации. Таким образом, можно считать установленным, что только адсорбция нейтральных молекул приводит к резкому повышению необратимости катодного процесса.

Другим, требующим объяснения обстоятельством является наличие минимума в зависимости величины предельного тока от содержания фенола и крезола. Увеличение адсорбции с ростом концентрации должно было бы приводить к затухающей кривой $D_{пр}$, соответствующей полному насыщению поверхности, что согласуется лишь с нисходящими их ветвями. Подобное изменение предельного тока наблюдается, например, при введении в раствор β-нафтола, или дифениламина, данные по которым сведены в табл. 3.

Между тем характерное для первых двух компонентов повышение $D_{пр}$ после минимума указывает на начинающееся увеличение проницаемости пленки. Следует, однако, отметить, что, как было неоднократно установлено акад. П. А. Ребиндером [4], целый ряд свойств, связанных с поверхностными явлениями, в зависимости от адсорбции часто имеет экстремальный характер. Подобное изменение свойств может быть обусловлено, например, переменой взаимной ориентировки адсорбированных молекул, происходящей в области насыщения поверхности и при переходе от моно- к полислоям адсорбированных веществ.

К сожалению, по адсорбции фенола на олове нет достаточных сведений. Однако для границы Hg—раствор изотерма адсорбции фенола была вычислена на основании электрокапиллярных данных Фрумкиным, Городецкой, Чугуновым [5]. Этими авторами было установлено, что, в зависимости от концентрации в растворе, адсорбционная пленка может быть либо монослойной, либо полимолекулярной, причем насыщение поверхности и начало образования полислоев явно выражено уже у полунасыщенного раствора, содержащего около 0,2 м/л фенола.

Таблица 3

Зависимость предельного тока от содержания β-нафтола и дефениламина. Концентрация добавок дана в долях от насыщения *

№ по пор.	Концентр.	Величина предельного тока в $mA/см^2$	
		β-нафтол	дифениламин
1	0,04	9,1	11,0
2	0,08	5,8	10,0
3	0,16	2,86	6,3
4	0,3[illegible]	1,55	2,7
5	0,66	0,56	0,96
6	1,00	0,54	0,7

* Насыщенные растворы содержали: β-нафтола 6,75 г/л и дифениламина 0,2 г/л.

Таким образом, повышение проницаемости фенольной пленки, повидимому, связано с изменением ее структуры в области насыщения и образованием полимолекулярного адсорбционного слоя.

Значительный интерес для выяснения природы предельного тока представляло изучение одновременного действия нескольких поверхностноактивных веществ, резко различающихся по своему влиянию на катодный процесс. В качестве таких систем были выбраны электролиты с постоянной концентрацией одного из очень активных компонентов (β-нафтол, тимол, ксиленол) и переменным содержанием фенола или фенолсульфоновой кислоты.

Результаты этих опытов, приведенные на рис. 4, показывают, что введение фенола, начиная с 0,03—0,05 м/л, приводит к резкому повышению предельных токов. При этом во всех трех рассматриваемых кривых явно выражена тенденция к слиянию их с кривой $D_{пр}$ для чистого фенола. Наиболее характерна в этом отношении зависимость предельного тока для растворов ксиленола. Эффективность такого отрицательного действия фенола весьма значительна. Достаточно указать, что при его введении в количестве 0,4 м/л предельные токи увеличиваются в 8—15 раз, а оловянные осадки становятся очень крупнокристаллическими и рыхлыми. Характерно, что влияние фенола сказывается не только на величине $D_{пр}$, но и на изменении потенциала при любых плотностях тока, причем наблюдается тенденция к слиянию кривых.

Таким образом, наличие фенола в значительной мере подавляет специфическое действие активных добавок. Этот эффект можно объяснить лишь почти полной перестройкой адсорбционной пленки за счет замещения β-нафтола, ксиленола и тимола молекулами C_6H_5OH.

В отличие от вышеуказанного, изменение предельного тока и поляризации при введении в аналогичные растворы фенолсульфоновой кислоты оказывается незначительным, что хорошо согласуется с ее небольшой поверхностной активностью. Характер катодных отложений при этом почти не зависит от содержания фенолсульфоновой кислоты. Во всем исследованном диапазоне концентраций осадки сохраняют большую равномерность роста и мелкокристаллическую структуру, присущую индивидуальному действию соответствующих активных добавок.

Как нами было установлено раньше [3], наличие низкого предельного тока, связанного с образованием на поверхности катода плотной пленки поверхностноактивных веществ, может явиться следствием:

1. Сосредоточения разряда на отдельных свободных участках поверхности электрода (замедленная диффузия к открытым местам катода).

2. Активационного механизма проникновения ионов олова через пленку.

В первом случае одновременное введение нескольких различных поверхностноактивных веществ должно приводить лишь к понижению предельного тока по сравнению с его значениями для растворов с каждой добавкой в отдельности, что противоречит опытным данным.

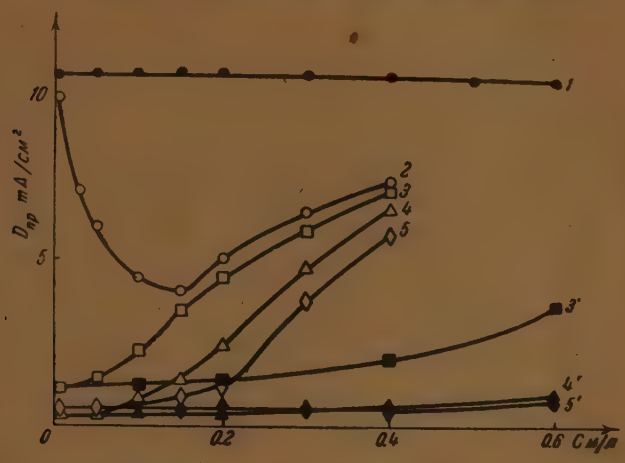


Рис. 4. Влияние концентрации фенола и фенолсульфоновой кислоты на величины предельных токов олова в растворах насыщенных ксиленолом (*3—3'*), тимолом (*4—4'*) и β-нафтолом (*5—5'*) в присутствии желатины. Кривые с сплошной штриховкой точек относятся к добавке кислоты *1* и *2* — зависимости $Д_{пр}$ для растворов перекристаллизованной фенолсульфоновой кислоты и фенола с одной желатиной

Если же исходить из относительно равномерного проникновения ионов через адсорбционную пленку, максимальная скорость которого определяется наличием у Sn^{++} необходимой энергии активации, то, за исключением случаев упрочнения пленки за счет химического взаимодействия адсорбированных веществ, мы должны наблюдать постепенное изменение $D_{пр}$ в пределах его значений для действия отдельных добавок.

Таким образом, изложенный материал согласуется с высказанным в предыдущей работе [6] предположением об активационном механизме проникновения разряжающихся ионов через пленку.

В заключение авторы выражают благодарность Б. Н. Кабанову и Б. В. Эршлеру за советы и внимание к работе.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации одноатомных фенолов, дифениламина и фенол-и крезолсульфоновых кислот на процесс катодного осаждения олова из сернокислых растворов.

2. Показано, что появление низких предельных токов в вышеуказанных электролитах является следствием адсорбции нейтральных молекул, а не ионов.

3. Обнаружено наличие минимума предельного тока при определенных содержаниях фенола и крезола. Высказано предположение о том, что

повышение $D_{пр}$ после минимума связано с перестройкой адсорбционной пленки при образовании полислоев адсорбированного фенола.

4. Установлено, что введение фенола в электролиты, содержащие β-нафтол, тимол или ксиленол, приводит к повышению предельного тока и ухудшению пространственного роста катодного осадка, что является следствием превращения соответствующих адсорбционных пленок в фенольные, обладающие повышенной проницаемостью.

5. Обнаруженное увеличение предельного тока при введении фенола в растворы с активными добавками может быть объяснено только активационным механизмом проникновения ионов через пленку.

Ивановский химико-технологический институт
Иваново

Поступила
26. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Hothersoll a. Bradshaw, Metal Ind. **51**, 187, 1937; Лайнер, Вестник инженеров и техников, 538—45, 1940; Paul R. Pine, Trans. Am. Electroch. Soc. 80, 631, 1941; Маршак, Вестник металлопромышленности, **16**, № 10, 84, 1936.
2. М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. хим. **21**, 219, 1947.
3. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Журн. общ. хим. **9**, 1412, 1939.
4. Ребиндер, Изв. АН СССР, **5**, 639, 1936. ДАН **18**, 575, 1938.
5. Фрумкин, Городецкая, Чугунов, Acta Pyhysicochimica URSS **1**, 12, 1934.
6. М. Лошкарев и А. Крюкова Журн. физ. хим., **22**, 805, 1948.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Л. Н. Хитрин

Сложность определения основных кинетических закономерностей высокотемпературного горения газов связана с тем, что в процессе большую роль играют явления диффузионного и теплового переноса. Вследствие этого исследователь неизбежно имеет дело с интегральными эффектами.

Основная задача исследования состоит в разделении физических и химических факторов.

Установлению основных закономерностей окисления окиси углерода посвящен ряд исследований. Наибольший интерес представляют исследования Зельдовича и Барского [1,2] и Каржавиной [3, 4], которые, несмотря на существенно различные методы, хорошо согласуются между собой в отношении зависимости скорости реакции от состава смеси.

Весьма существенным для характеристики реакции должно явиться выяснение влияния давления на течение реакции. Между тем именно в этом отношении имеется наибольшая неопределенность.

Исследование этого вопроса проводили Уббелоде и Келликер [5] с воздушными смесями методом горелки при давлениях от 1 до 4 атм. Вследствие непостоянства содержания паров воды и недостаточной точности измерений из их данных невозможно сделать однозначных выводов. Уббелоде и Анвандтер [6] проводили измерения также с воздушными смесями, но при давлении от 170 мм Hg до 1 атм при сохранении постоянного содержания влаги (2,3%). Результаты дали вполне закономерную картину: при повышении давления скорость распространения пламени сначала быстро возрастала, затем, начиная с давлений 350—400 мм Hg, уменьшалась. Проведенные одновременно измерения скорости горения вдоль осевой линии факела обнаружили при понижении давления сильное ее замедление. Данные этой работы являются наиболее достоверными.

Стивенс [7] проводил исследования с кислородными смесями методом «бомбы постоянного давления». Измерения производились при давлениях в 200, 760 и 2530 мм Hg и не показали сколько-нибудь заметных изменений скорости. Расхождение этих результатов с результатами Уббелоде и Анвандтера не могут быть объяснены различием методов измерения, так как оба метода давали при атмосферном давлении сходные результаты [8], что подтвердили и наши опыты. Различие могло проистекать или из-за неодинаковости условий увлажнения при разных давлениях, или из-за существенного различия в поведении кислородных и воздушных смесей.

Воронков и Соколик [10], используя метод трубки и распространение пламени у открытого конца, измеряли скорость пламени в кислородных смесях при давлениях ниже атмосферного и получили для смесей, содержащих 30 и 40% CO, результаты, совпадающие с результатами Стивенса. Для концентрации 66,0% ими было найдено увеличение скорости от давления, что, возможно, могло явиться результатом слишком большой скорости сгорания и нарушения, в силу этого, формы пламени,— обстоятельства, которые недавно наблюдал Барский [2].

В связи с противоречивыми результатами исследований в кислородных и воздушных смесях автор и Колодцев [9] провели измерения, используя метод Стивенса для кислородных и воздушных смесей в пределах давлений от 1 до 3 атм. Опыты подтвердили результаты Стивенса и показали отчетливое падение скорости распространения в воздушных смесях с ростом давления, что качественно согласуется с результатами Уббелоде.

Если спадающий ход кривых скоростей распространения в воздушных смесях мог отчасти являться результатом уменьшения процента влаги при повышении давления, то различный эффект для воздушных и кислородных смесей, очевидно, не зависел от этого обстоятельства.

Оставалось еще невыясненным, в какой степени в опытах Стивенса и наших было возможным уменьшение влажности при повышении давления и, следовательно, в какой степени постоянство скорости распространения было чисто барическим эффектом

Можно, однако, утверждать, что в силу результатов Уббелоде и Анвандтера, работавших со смесями постоянного процента влажности, в воздушных смесях вероятнее всего имеется спадающий с давлением ход кривых скоростей распространения пламени. Трактовка этого вывода, данная в работе Зельдовича и Семенова [1], которые полагали, что он относится к смесям с уменьшающимся содержанием влаги, является поэтому неточной.

В работе Фиока и Марвина [11] исследование этого вопроса проводилось в условиях хорошо контролируемой степени увлажнения. Их опыты охватывают диапазон давлений от 100 до 760 мм Hg и изменения влажности от ~ 0,2 до 13% по объему, но они относятся только к одному стехиометрическому составу кислородной смеси. Результаты показывают, что при постоянном содержании влаги линейная скорость возрастает с давлением, при постоянной упругости паров воды скорость уменьшается.

Следует отметить, что при давлениях, приближающихся к атмосферному, зависимости в обоих случаях становятся слабыми.

Для получения дополнительных данных о роли давления в процессе распространения пламени в воздушных смесях нами были проведены систематические измерения скорости равномерного распространения пламени в трубке при уменьшении давления ниже атмосферного*. Как следует из изложенного, эта область давлений представляла для исследования основной интерес. К сожалению, по техническим условиям не представлялось возможным провести одновременное фотографирование фронта горения. Это, естественно, создало некоторую неопределенность в трактовке результатов.

Экспериментальная методика и результаты опытов

Для исследования была принята методика работы Воронкова и Соколика [10]. Основной ее особенностью является использование сосуда большой емкости в качестве своеобразной «барокамеры».

Общая схема установки представлена на рис. 1. Сосуд B имел объем около 30 л; трубка, в которой происходило распространение пламени, имела внутренний диаметр 2,2 см и длину около 80 см. При таком соотношении объемов возможное повышение давления в «сосуде» от выхлопа продуктов горения могло достигать порядка 3%, что не должно было заметно искажать получаемые результаты. Посредством клапана k можно было предварительно откачивать трубку A и затем наполнять ее горючей смесью, а также создавать необходимые начальные условия опыта, при которых давление в трубке и в «сосуде» было одинаковым. Контроль осуществлялся посредством дифференциального ртутного манометра m_2.

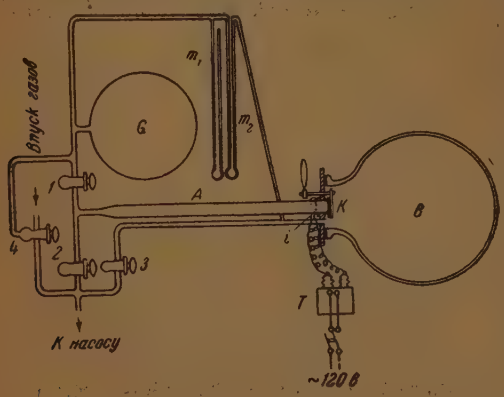


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Проведение опыта состояло в следующем. Когда трубка была заполнена горючей смесью и давление в ней и в «сосуде» были выравнены, клапан k быстро отводился рычагом в сторону и смесь зажигалась искрой от трансформатора в 3000 V. Распространение пламени фиксировалось обычным способом на фотопленку, помещенную на вращающемся барабане. Промежутки времени отмечались при этом с помощью диска с прорезями, вращающегося перед фотообъективом [12].

Окись углерода и воздух сохранялись раздельно в газометрах над водой. Сме-

* Монтаж установки и предварительные опыты были выполнены Модестовым.

шение газов производилось в сосуде G. Газы дозировались отсчетом парциальных давлений каждого компонента по ртутному манометру m_1; сосуд предварительно откачивался двухступенчатым вакуумным насосом, а общее конечное давление смеси равнялось атмосферному. Так как предварительное выдерживание каждого газа перед смешением составляло не менее суток и температура помещения и воды в газометрах не выходила во всей серии опытов за пределы 15—16° С, то все дальнейшие результаты можно было относить к смесям с постоянным содержанием паров воды, равным в среднем 1,7%.

С одной заготовленной смесью проводилась вся серия опытов с постепенно понижающимся давлением вплоть до предельного, при котором воспламенение смеси не происходило. В среднем на кривую для смеси заданной концентрации приходилось до 27 точек, отвечающих различным давлениям, величина которых, в сущности, определялась ходом понижения давления в сосуде G по мере расходования из него смеси. Очевидно, что этим самым во всех опытах с понижающимся давлением процент водяных паров сохранялся строго постоянным.

Описанным способом было исследовано 8 воздушных смесей, содержащих 25; 30; 34,8; 40; 44,8; 49; 55 и 59%. Результаты представлены на рис. 2 в виде зависимости линейной скорости равномерного распространения v' от давления. Для шести кривых удалось, кроме того, измерить предельные минимальные давления распространения пламени. Полученные значения p_{min} в зависимости от состава смеси представлены на рис. 3

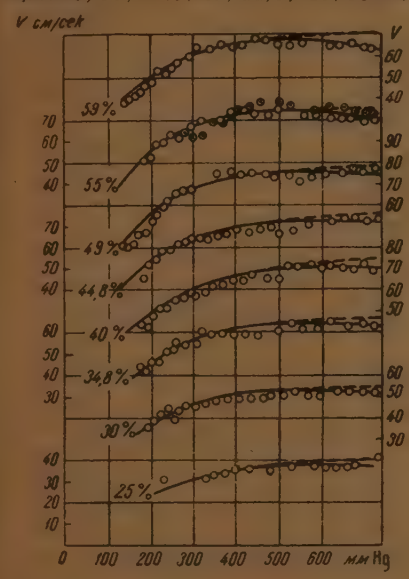


Рис. 2. Зависимость скорости равномерного распространения пламени в воздушных смесях окиси углерода от давления (% влаги ≐ 1,7)

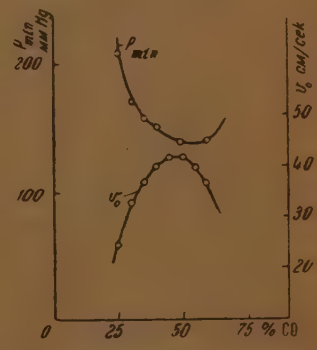


Рис. 3. Зависимость минимального давления и предельной скорости распространения от концентрации

и дают типичную для этой величины кривую. Кривая лежит несколько выше кривой p_{min}, полученной Абезгауз [13] в опытах в большом сферическом сосуде и при насыщающей (конденсированной) искре.

На рис. 3 нанесены также значения v_0, являющиеся вероятными экстраполяционными значениями предельных скоростей распространения. Нужно отметить, что экстраполяция в большинстве случаев оказывается очень близкой, так как экспериментально нам удалось подойти почти вплотную к минимальным давлениям. Значения v_0 значительно отличаются от нуля и дают в зависимости от концентрации кривую обычного типа.

Величины предельных скоростей, как это видно из дальнейшего, оказываются существенными для получения четких выводов о закономерности влияния давления, равно как и влияния других факторов на процесс распространения.

Анализ экспериментальных результатов

Все кривые рис. 2 имеют однотипный характер. Сначала наблюдается быстрое возрастание скорости распространения до давлений в 400—500 мм Hg, после чего изменение делается слабым, а для концентрации 55 и 59% скорость стремится к снижению. Этот ход кривой качественно согласуется с результатами Уббелоде и Анвандтера, представленными на рис. 4, хотя спад скоростей, начиная с давлений в 350—400 мм Hg, сильнее.

Наличие участков возрастающего хода кривых и участков спада должно, казалось бы, характеризовать существенное изменение в основных процессах, определяющих явление распространения, например, в ходе реакции $CO + O_2$.

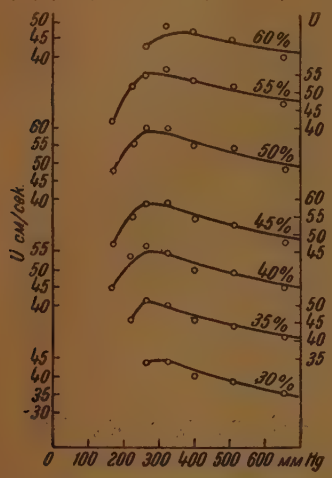


Рис. 4. Зависимость нормальной скорости распространения от давления (опыты Уббелоде и Анвандтера с воздушными смесями, % влаги = 2,3)

Известно, что теории распространения нормального горения [15, 16, 17] приводят к следующей зависимости массовой скорости от давления

$$m \sim p^{n/2},$$

где n — эффективный порядок химических превращений в пламени. Это соотношение не содержит предельных условий, которые, однако, очень существенны при практическом его использовании для описания явления и оценки значения n.

Благодаря наличию предельных величин скоростей, равно как предельных значений определяющих факторов, наблюдаемые зависимости обычно не изображаются кривыми, проходящими через начало координат. Поэтому аппроксимация их простейшими соотношениями, как, например, написанной выше зависимостью от давления $m \sim p^{n/2}$, не может повести к удовлетворительному результату, в особенности, если исследование проводится вблизи предельных состояний.

Рассмотрение наших опытов и опытов Уббелоде и Анвандтера показывает, что они не могут быть описаны кривыми, проходящими через начало координат. Соответственно этому, в системе $\lg v \sim \lg p$ результаты представляются в совершенно хаотическом виде.

Для анализа типа зависимости от давления, сохраняя предположение о степенном законе, но учитывая предельные значения, необходимо сопоставлять значения $\lg(v - v_0)$ с величинами $\lg(p - p_{min})$. Правильнее, однако, ввиду возможности отрицательных значений $v - v_0$, а также в целях использования более фундаментальной для процесса величины, характеризовать процесс через значения «массовых скоростей» распространения. На графике рис. 5 представлены результаты рис. 2 в системе $\lg(v\rho - v_0\rho_{min}) \sim \lg(p - p_{min})$. Можно констатировать для всех исследованных смесей очень близкое следование линейному закону с наклоном прямой, равным 1; только для богатых смесей имеется явное выпадение экспериментальных точек, указывающее на более низкий порядок реакции в области более высоких давлений. Существенно отметить упорядоченность и однотипность закономерностей. В еще большей степени упорядоченными оказываются результаты Уббелоде и Анвандтера при аналогичном способе обработки. Ввиду отсутствия данных для u_{min} и p_0, в этих опытах в качестве предельных значений приняты первые экспе-

риментальные точки, отвечающие наименьшим давлениям; последние достаточно близки к предельным, полученным в наших опытах. Эти данные представлены на рис. 6. Имеет место строго линейный ход, но с наклоном прямой, близким к 0,75. Существенно, что при этом не проявляется каких-либо особенностей и в законах для различных областей

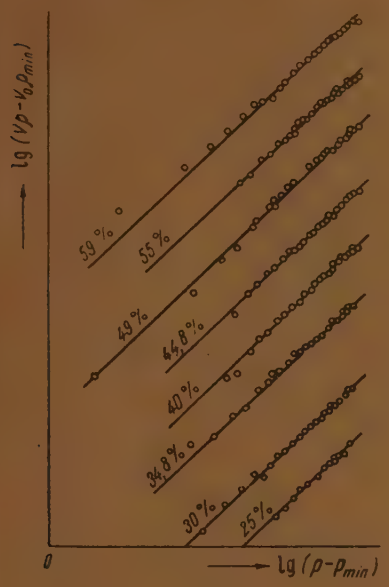


Рис. 5.

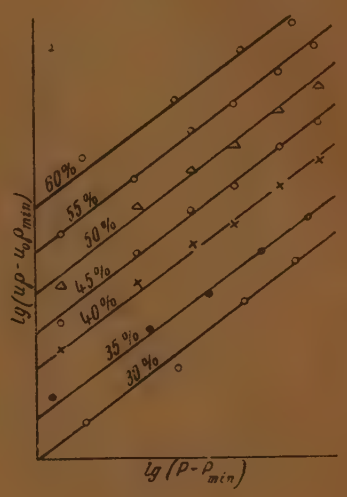


Рис. 6.

давлений, как этого можно было ожидать на основании различного поведения линейных скоростей распространения до и свыше 350—400 мм.

Насколько близко зависимость

$$v\rho = v_0 \rho_{min} + A\,(p - p_{min}) \qquad (1)$$

для наших опытов и зависимость

$$u\rho = u_0 \rho_{min} + A\,(p - p_{min}) \qquad (2)$$

для опытов Уббелоде и Анвандтера отвечают наблюдениям, можно заключить на основании уже рассмотренных графиков рис. 2 и 4. На рис. 2 пунктирными, а на рис. 4 сплошными линиями представлены написанные соотношения (величины A получены при этом из графиков 5 и 6).

Сопоставление наших опытов в трубе и опытов Уббелоде на горелке дано на рис. 7 для значений массовых скоростей распространения в трех смесях окиси углерода с воздухом. Как и на рис. 2 и 4, здесь сплошные линии отвечают ходу аппроксимирующих зависимостей (1) и (2). Ввиду различных условий увлажнения, результаты опытов Уббелоде пересчитаны к условиям наших опытов*. Обращает на себя внимание сильное сближение данных обоих экспериментов при малых давлениях, а также тенденция к отклонению от линейного хода при давлениях, близких к атмосферному.

* Пересчет основывается на обработке данных Уббелоде и Доммера [18], касающихся влияния % влаги на распространение пламени в воздушных смесях.

Естественно предположить, что в опытах в трубке привходящую роль должна играть переменность размера и формы поверхности фронта пламени. Оказывается, что качественно наблюдающееся расхождение между опытами на горелке и опытами в трубке согласуется с ожидаемым изменением формы поверхности пламени.

Из совершенно общих соображений о природе особой формы пламени в трубке можно заключить, что вытянутость фронта при горизонтальном распространении должна быть тем больше, чем больше разность температур газа и продуктов горения. При понижении давления, как упоминалось, наблюдается сильное уменьшение скорости сгорания во фронте пламени и, соответственно, падение температуры [6]. Ввиду этого при низких давлениях пламя должно иметь более симметричную форму и меньший размер и продвигаться по трубке с меньшей скоростью. Разница между скоростью в трубке и скоростью на горелке должна быть в этом случае наименьшей. По мере повышения давления она должна возрастать, но так как при достаточно высоких давлениях разность температур горящего и холодного пламени достигает раньше или позже своего максимума и далее практически не изменяется, то соответственно этому не должна и возрастать разница между скоростями «равномерного пламени» и нормального распространения. Это положение также находится в качественном соответствии с опытом, если обратиться к рис. 7, показывающему, что при давлениях, близких к атмосферному, изменение «равномерной скорости» $v\rho$ стремится следовать изменению нормальной скорости $u\rho$. В пользу этого объяснения причины расхождения говорит и тот факт, что практически зависимость отношения $\frac{v}{u}$ от давления остается для всех концентраций одинаковой. На рис. 8 приведены эти данные, причем некоторое расхождение кривых не выходит за пределы возможных систематических отклонений, поскольку сравниваются два различных эксперимента, один из которых, кроме того, расчетно приведен к условиям другого эксперимента (в смысле содержания влаги). С другой стороны, очень слабая зависимость отношения $\frac{v}{u}$ от концентрации при атмосферном давлении вытекает и из наших более ранних и прямых опытов на горелке и в трубке диаметром 14 мм [14].

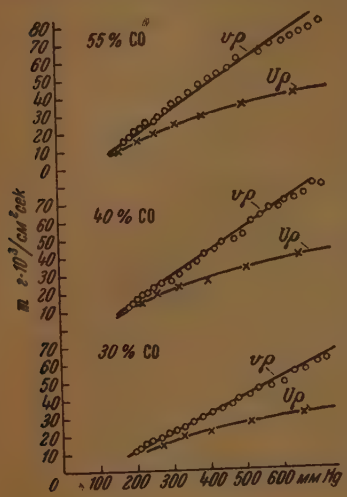


Рис. 7. Сопоставление массовых скоростей равномерного распространения в трубке и нормальных скоростей

На основании этих рассуждений можно считать результаты наших опытов в трубке и результаты опытов Уббелоде и Анвандтера на горелке достаточно хорошо согласующимися друг с другом и соответственно этому рассматривать результаты Уббелоде и Анвандтера, как дающие в наиболее чистом виде искомый барический эффект для процесса распространения пламени в воздушных смесях окиси углерода (при постоянном проценте влаги).

Хорошее соответствие опытов закономерности (2) показывает одно характерное для процесса обстоятельство: определяющей оказывается зависимость избыточной (по сравнению с предельной) скорости распространения от избыточного (по сравнению с минимальным) давления смеси.

Существенно, что такого же рода особенности наблюдаются и в случае влияния других факторов, определяющих процесс распространения; для каждого из этих факторов только соответствующие «избыточные» количества определяют тип закономерностей.

Что касается наиболее вероятного закона для кислородных смесей, то наличие закона прямой пропорциональности для массовой скорости распространения является весьма вероятной на основании чистых опытов Фиока и Марвина [11] со стехиометрической смесью и опытов Барского [2] для двух других смесей*. Во всех этих случаях опыты велись при постоянном проценте влажности методом бомбы постоянного объема, в котором измеряется величина скорости распространения пламени относительно продуктов горения.

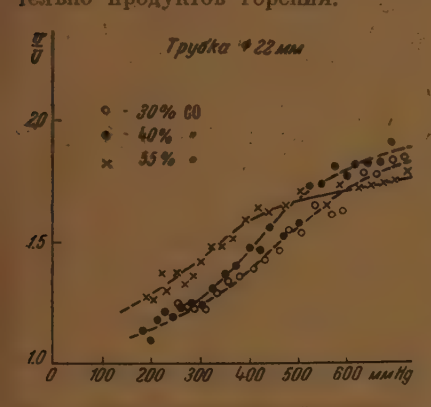


Рис. 8. Отношение скоростей равномерного распространения к нормальным скоростям при различных давлениях

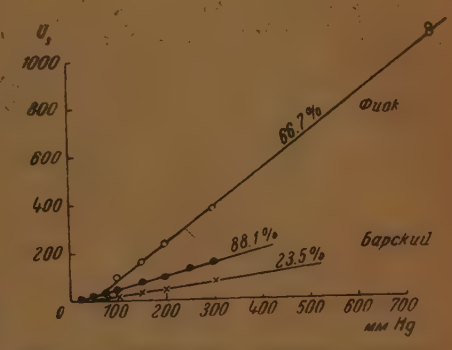


Рис. 9. Зависимость массовой скорости распространения в кислородных смесях от давления

В этом случае для оценки массовых скоростей надо знать величины плотностей продуктов горения. Тип зависимости, очевидно, не изменится, если вычисление провести по значениям плотностей исходных смесей. На рис. 9 приводятся такого рода расчеты, показывающие хороший прямолинейный ход. В опытах Фиока и Марвина давления достигали 760 мм, так что опытами охватывалось достаточно широкое изменение давления. С этими результатами прекрасно согласуются данные опытов Стивенса [7] и совместных опытов Колодцева и автора [9].

Заметим в связи с этим, что для своих опытов Барский, не учитывая предельные скорости и используя величины линейных скоростей распространения, получает закон $u \sim p^{0,25}$, из которого пересчетом для величины m следует зависимость $m \sim p^{1,25}$. Эта зависимость не согласуется с рис. 9, представляющим результаты прямых вычислений m. В равной степени при учете предельных условий не обнаруживается, как оказывается, различия в законе влияния паров на распространение пламени в смесях $CO + O_2$, содержащих избыток или недостаток кислорода. Различные законы, обнаруженные Барским [2], являются естественным следствием проведенной обработки опытов, относящихся к области, очень близкой к предельным условиям распространения.

Обработка данных опыта посредством оценки массовых скоростей указывает еще на одну важную особенность предельных условий. Предельные массовые скорости распространения оказываются для всех концентраций примерно постоянными. Следующая таблица составлена на основании данных рис. 2.

* Результаты используются с любезного разрешения Я. Б. Зельдовича.

Значения предельных массовых скоростей

% CO	25	30	34,8	40	44,8	49	55	59
$m \cdot 10^3 \frac{г}{см^2\ сек}$	8,1	8,7	9,2	9,1	9,0	8,9	8,6	8,6

Предельные условия распространения пламени связаны с минимально необходимыми для поддержания устойчивого фронта скоростями тепловыделения (скоростям реакции). Благодаря малой зависимости тепловых свойств смесей окиси углерода от их состава, естественно ожидать, что критические скорости реакций в пламени должны быть для всех концентраций окиси углерода постоянными. Можно полагать, что именно это обстоятельство отражает факт постоянства предельных скоростей.

В таком случае оценка этих величин важна не только для правильного суждения о закономерностях влияния того или иного фактора, но и для непосредственного суждения о кинетических закономерностях реагирования во фронте пламени.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность руководителю кафедры молекулярных явлений. А. С. Предводителеву за внимание к настоящей работе и содействие ее проведению.

Выводы

1. Проведены измерения скоростей равномерного распространения пламени в воздушных смесях окиси углерода при изменении давления от минимального до атмосферного.

2. Сопоставление результатов этих измерений с результатами Уббелоде и Анвандтера, использовавших метод горелки, показывает их качественное соответствие.

3. Оценка возможного влияния в опытах с трубкой переменности величины фронта пламени позволяет заключить, что влияние давления на скорость нормального распространения пламени в воздушных смесях окиси углерода вероятнее всего выражается законом

$$u\rho = u_0 \rho_{min} + A(p - p_{min})^{0,75},$$

где A — константа, ρ_{min} и p_{min} — «минимальное давление» и «минимальная плотность», соответственно, а u_0 — значение предельной скорости распространения.

4. В отличие от воздушных смесей, для кислородных смесей имеет место зависимость аналогичного типа, но с величиной показателя степени при $p - p_{min}$, равной 1,0. Вопрос о законах перехода от одного случая к другому требует специальных подробных опытов в смесях, в различной степени обогащенных кислородом.

5. Для установления типичных закономерностей, описывающих влияние различных факторов, является обязательным учет предельных характеристик распространения.

Закономерности простейшего типа, ожидаемые теоретически, наблюдаются только в отношении связи «избыточных» скоростей (по отношению к предельным) с «избыточными» (по сравнению с минимальными) значениями определяющих параметров.

В этом случае эффективный порядок реагирования в воздушных смесях оказывается равным 1,5, в кислородных — 2,0 (при постоянном проценте влаги).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт физики

Поступила
7. VII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 10, 9—10, 1940.
2. Г. А. Барский. Диссертация ИХФ АН СССР «Исследование горения окиси углерода», 1945.
3. З. Ф. Чуханов и Н. А. Каржавина, Отчет ГИА «Горение окиси углерода», 1939.
4. Н. А. Каржавина, Журн. физ. хим. 19, 10—11, 1945.
5. L. Ubbelohde u. E. Kölliker, GWF. 4, 49, 1916.
6. L. Ubbelohde u. R. Anwandter, GWF, 17, 225, 1917.
7. F. Stevens, N. A. C. A. 872, 1930.
8. F. Stevens, N. A. C. A., 280, 1927.
9. Х. И. Колодцев и Л. Н. Хитрин, ЖТФ, 7, 2, 1937. Kh. Kolodtsew a. L. Khitrin, J. tech. Phys. USSR, 3, 12, 1936.
10. Воронков и А. С. Соколик, Журн. физ. хим., 6, 10, 1935.
11. E. F. Fiok a. Ch. F. Marvin, Chem. Rev., 21, 367, 1937.
12. Л. Н. Хитрин, ЖТФ, 7, 2, 1937. L. Khitrin, J. tech. Phys. USSR, 3, 12, 1936.
13. Е. М. Абезгауз, Диссертация. МГУ «О пределах воспламенения горючих газовых смесей», 1946.
14. Л. Н. Хитрин, ЖТФ, 7, 7, 1937;
15. E. Jouguet, C. R. 168, 820, 1919; 179, 454, 1924.
16. W. Nusselt, Zschr. V. D. I., 43, 1915.
17. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., 12, 100. 1938.
18. L. Ubbelohde u. A. Dommer, GWF. 33, 733, 1914.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

I. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗАМИ В СИСТЕМЕ ВОДОРОД-БЕНЗОЛ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 3 000 АТМ

В. В. Ипатьев, В. П. Теодорович, А. П. Бресткин, В. С. Артемович

В ряде работ [1—11], опубликованных в последние 20—30 лет, было установлено, что растворимость газа в жидкостях заметно отклоняется от закона Генри уже при давлениях в 50—100 атм. Это отклонение имеет место даже и тогда, когда вместо парциального давления газа в уравнении Генри фигурирует величина его летучести.

Кричевский и Казарновский [12] показали, что в некоторых случаях растворимость газа удовлетворительно передается предложенным ими уравнением:

$$\lg \frac{f_2^0}{N_2} = \lg k + \frac{\bar{V}_2^* \cdot P}{2{,}303\, RT}, \qquad (1)$$

где f_2^0 — летучесть газа при P, N_2 — молярная доля газа в растворе, $\bar{V}_2^*$ — парциальный молярный объем газа в растворе, k — коэффициент Генри, P — давление, R — газовая постоянная и T — температура.

Недавно Кричевский и Ильинская [13] установили, что уравнение (1) представляет собой лишь более или менее удачное эмпирическое уравнение, так как величина $\bar{V}_2^*$ в действительности является не истинным парциальным молярным объемом газа, а кажущимся парциальным молярным объемом. Заменяя кажущийся парциальный молярный объем $\bar{V}_2^*$ истинным $\bar{V}_2$, они нашли, что зависимость между растворимостью газа и давлением определяется уравнением:

$$RT \ln \frac{f_2^0}{N_2} = RT \ln k + \int_{P_1^0}^{P} \bar{V}_2\, dp + A(1 - N_1^2),$$

где A — функция температуры и давления, но не состава, а N_1 — молярная доля растворителя.

Однако исследование бинарных систем газ-жидкость не исчерпывается только изучением растворимости газа. В условиях высокого давления большое значение приобретает вопрос о воздействии сжатого газа на физические свойства растворителя.

Еще в 1880 г. Кальете [14], исследуя систему воздух-углекислота, заметил, что критическая температура углекислоты заметно понижается по мере повышения давления воздуха. Наблюдение Кальете несколько позже подтвердилось в работе Шиллера [15], исследовавшего бинарные системы азот-эфир, воздух-эфир. Шиллер показал, что факт понижения критической температуры жидкости под давлением газа связан с изменением других физических свойств, а именно, с повышением плотности и упругости насыщенного пара. Исследованию последнего

вопроса посвящены работы Поллитцера и Штребеля [17], Бартлетта [18], Ван-Лаара [19], Кричевского с сотрудниками [20, 21], Сейдж и Леси [8], Рысакова и Бресткина. В последней работе было показано, что при температурах 200—250°С и давлении 200 кг/см² в системе водород-бензол плотность насыщенного пара бензола увеличивается в два раза, а в системе метан-бензол при температуре 150° С и том же давлении 200 кг/см² более чем в 10 раз по сравнению с чистым бензолом. Результатом такого колоссального повышения плотности насыщенного пара бензола в смеси с метаном явилось значительное понижение критической температуры. Так, при давлении 183 кг/см² критическая точка смеси метан-бензол была отмечена при температуре 205° С, вместо 288,5° С для чистого бензола.

Результаты перечисленных работ наглядно показывают, какое значение имеет исследование бинарных систем газ-жидкость. Настоящая работа преследует цель изучить равновесие между жидкой и паровой фазами в системе водород-бензол при температурах 25; 50; 70; 100 и 150° С и при давлениях до 3 000 кг/см².

Метод исследования

Определение состава паровой и жидкой фаз производилось нами в приборе, изображенном на рис. 1, конструкция которого была разработана Рысаковым. В этом приборе можно определять не только состав, но и плотности паровой и жидкой фаз.

Прибор представлял собой массивную трехкамерную бомбу, изготовленную из нержавеющей стали. С помощью двух вентилей *5* камеры могли легко отъединяться одна от другой. Нижняя камера *20* предназначена для определения растворимости газа и плотности жидкой фазы, а верхняя *4* — для определения плотности и состава паровой фазы. Средняя камера *13* представляла собой промежуточный объем, в котором должна была находиться граница раздела между фазами. Общий внутренний объем прибора был 76 см³. При этом объем нижней камеры был равен 7,5 см³, средней — 58 см³ и верхней — 10,5 см³. К верхней части бомбы привинчен вентиль точной регулировки *3*. Второй вентиль *8* посредством ниппеля *21* и трубки высокого давления присоединен к нижней части бомбы.

На рис. 2 дана общая схема всей установки. Прибор помещался в масляный термостат *16*, снабженный мешалкой *17*. Температура в термостате поддерживалась постоянной с помощью терморегулятора.

Опыт проводился следующим образом: посредством вакуумного насоса, присоединяемого к вентилю *15*, бомба наполовину заполнялась бензолом через стальной шланг и вентиль *13*. После достижения необходимой температуры в приборе создавалось требуемое давление водорода посредством перепускания его из подводящей трубки *12* через вентиль *13*. Далее при незначительном открытии вентилей *13* и *15* сжатый водород барботировал через жидкий бензол и вместе с парами бензола медленно выпускался из прибора таким образом, чтобы давление в приборе оставалось постоянным. При пропускании водорода в течение 40—60 мин. в приборе наступало равновесие между паровой и жидкой фазами, и выходящий из бомбы газ был максимально насыщен парами бензола. В двух V-образных трубочках *18*, наполненных активированным углем, находившихся в охлаждающей смеси льда с поваренной солью, пары бензола полностью задерживались, и свободный от паров водород, проходя через газовые часы, собирался в газгольдере. Во избежание конденсации паров бензола соединительные трубки нагревались электрическим током. В целях большей гарантии наступления равновесия, взятие проб производилось через 2 часа после начала барботажа.

В каждом опыте бралось по нескольку проб, которые, как правило, хорошо сходились между собой. Из нескольких определений вычислялась средняя величина для состава паровой фазы. При определении состава жидкой фазы закрывали вентиль *13*, а подводящую трубку *12* присоединяли к вентилю *15* и в бомбе создавали давление водорода, несколько большее того, которое поддерживалось во время опыта. После этого через вентиль *13* брали пробу из жидкой фазы в систему газовых бюреток *20*. В бюретках определялось количество бензола и количество растворенного в нем газа. В этом случае также производилось несколько определений, из которых вычислялась средняя величина состава жидкой фазы.

Получение сжатого водорода также показано на рис. 2. Водород из баллона через газгольдер *1* поступал в компрессор *2*, в котором его сжимали до 1 000 атм. Одноступенчатый дожимающий компрессор *3* производил дальнейшее сжатие водорода до 2 200 атм. Далее из дожимающего компрессора *3* водород поступал в бомбу *4*, где происходило его дальнейшее сжатие до 3 000 атм с помощью воды, которая накачивалась в эту бомбу гидравлическим прессом *5*. Эта операция удавалась очень легко благодаря малой сжимаемости газа при столь высоких давлениях. Сжатый таким об

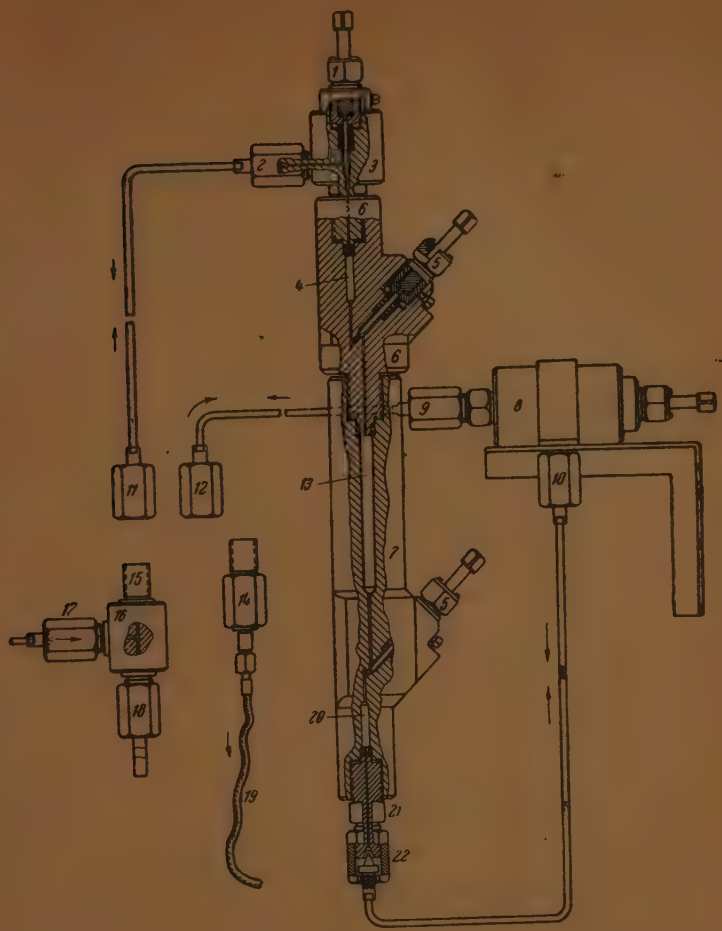


Рис. 1. Прибор для определения фазовых равновесий при сверхвысоких давлениях

разом водород пропускался через бомбу-осушитель *7*, наполненную хлористым кальцием. Давление измерялось при помощи пружинного манометра *10*, присоединенного через промежуточную буферную бомбу *9*, наполовину заполненную маслом.

Применявшийся в опытах бензол очищался от примесей посредством многократного высушивания, вымораживания и перегонки. После очистки бензол имел температуру кипения 80,2° С, температуру плавления — 5,5° С и удельный вес при 15° 0,8803. Водород был получен с завода «Салолин» и очистке не подвергался. Содержание водорода в этом газе колебалось от 96 до 99%. Основной примесью являлся азот. Измерение давления производилось пружинным манометром Бурдона на 5000 кг/см², проверенным Всесоюзным институтом метрологии и стандартов и снабженным паспортом. Одно деление манометра соответствовало 25 кг/см², что давало возможность отсчитывать давление с точностью ±10 кг/см². Температура в термостате измерялась ртутным термометром с точностью ±0,1° С и поддерживалась постоянной во время опыта с точностью ±0,2° С.

Экспериментальные результаты

Результаты опытов по определению состава паровой и жидкой фаз, выраженные в молярных долях, при температурах 25; 50; 70; 100 и 150° С и при различных давлениях до 3 000 кг/см², помещены в табл. 1 и пред-

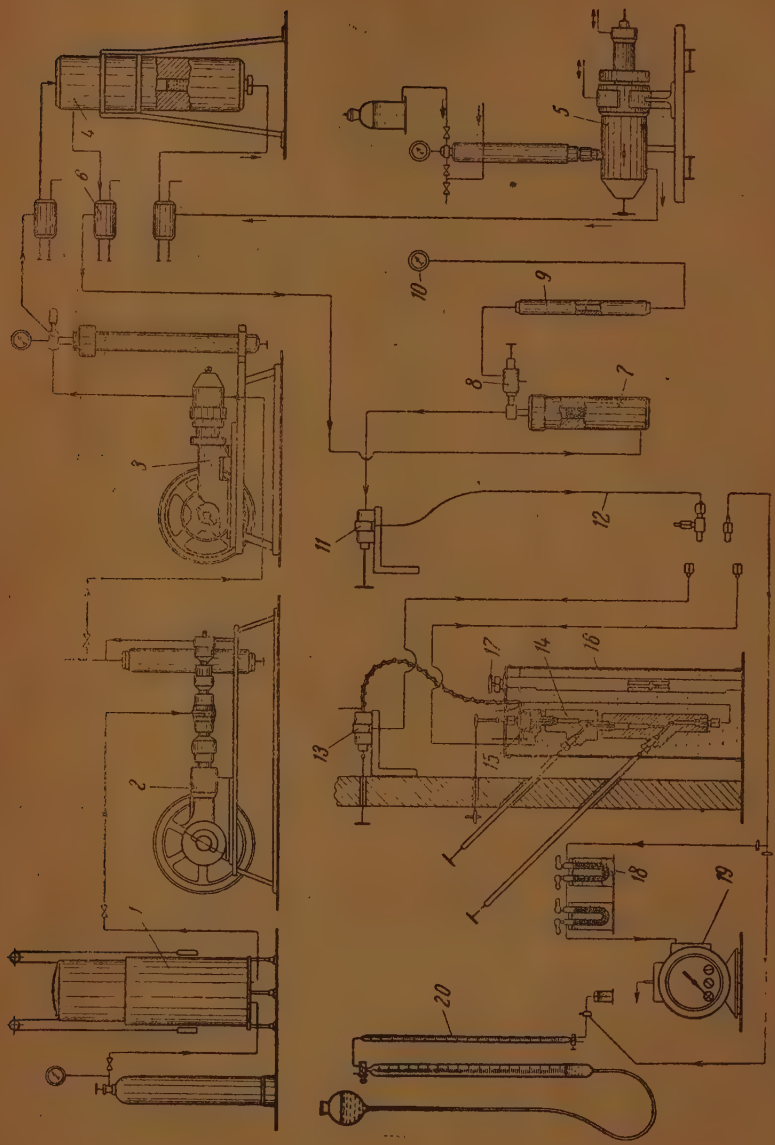


Рис. 2. Схема установки для определения фазовых равновесий при сверхвысоких давлениях

Таблица 1

Состав паровой и жидкой фаз

P в кг/см²	Жидкая фаза		Паровая фаза	
	N_1	N_2	N_1	N_2
		$t = 25°$ C		
0,13*	1,000	0,000	1,0000	0,0000
250	0,940	0,060	0,0016	0,9984
500	0,886	0,114	0,0018	0,9982
1000	0,793	0,207	0,0024	0,9976
		$t = 50°$ C		
0,36*	1,000	0,000	1,0000	0,0000
250	0,933	0,067	0,0020	0,9980
500	0,873	0,127	0,0036	0,9964
1000	0,771	0,229	0,0052	0,9948
2000	0,625	0,375	0,0080	0,9920
3000	0,539	0,461	0,0112	0,9888
		$t = 70°$ C		
0,74*	1,000	0,000	1,0000	0,0000
250	0,924	0,076	0,0071	0,9929
500	0,858	0,142	0,0061	0,9939
1000	0,748	0,252	0,0079	0,9921
2000	0,594	0,406	0,0122	0,9878
3000	0,489	0,511	0,0170	0,9830
		$t = 100°$ C		
1,85*	1,000	0,000	1,0000	0,0000
250	0,910	0,090	0,0156	0,9844
500	0,830	0,170	0,0139	0,9861
1000	0,697	0,303	0,0142	0,9858
2000	0,520	0,480	0,0236	0,9764
3000	0,406	0,594	0,0332	0,9668
		$t = 150°$ C		
5,89*	1,000	0,000	1,0000	0,0000
250	0,871	0,129	0,0495	0,9505
500	0,766	0,234	0,0412	0,9588
1000	0,615	0,385	0,0472	0,9528
2000	0,429	0,571	0,0770	0,9230

ставлены графически на рис. 3. В табл. 2 состав жидкой фазы выражен в единицах растворимости, предложенных Кюненом, — в кубических сантиметрах водорода, приведенных к 0° С и давлению 760 мм Hg, растворенных в 1 г бензола. Кроме того, в табл. 2 приведены объемные концентрации бензола в паровой фазе, выраженные в г/л. Величины объемных концентраций рассчитывались нами из данных о сжимаемости водорода обычным способом, который наиболее подробно изложен в работе Поннитцера и Штребеля [17]. В этих расчетах мы воспользовались результатами Бартлетта [22], изучившего сжимаемость водорода при различных давлениях до 1 000 атм и температурах от 0 до 300° С. Сжимаемость водорода при давлениях 2 000 и 3 000 кг/см² мы нашли посредством экстра-

Таблица 2

Растворимость водорода в бензоле и концентрация насыщенного пара бензола в сжатом водороде

P в кг/см²	Растворимость в см³/г	Концентрац. насыщен. паров бензола в г/литр	Повышение плотности насыщенных паров бензола в %
	$t = 25°$ C		
0,13*	0,0	0,48	0
250	18,3	1,13	135
500	36,9	2,04	325
1000	75,0	4,67	873
	$t = 50°$ C		
0,36*	0,0	1,10	0
250	20,8	2,4	118
500	42,0	4,0	264
1000	85,0	8,7	690
2000	172,0	20,4	1754
3000	262,5	35,0	3173
	$t = 70°$ C		
0,74*	0,0	2,04	0
250	23,5	4,1	101
500	47,5	7,0	243
1000	96,5	13,6	567
2000	195,0	31,5	1440
3000	300,0	56,4	2670
	$t = 100°$ C		
1,83*	0,0	4,704	0
250	28,5	8,5	81
500	59,0	13,7	191
1000	125,0	25,4	440
2000	264,0	59,2	1160
3000	420,0	102,0	2070
	$t = 150°$ C		
5,89*	0,0	14,37	0
250	42,5	25,2	75
500	87,5	38,2	165
1000	180,0	74,0	415
2000	382,0	184,0	1180

поляции данных Бартлетта. Такая далекая экстраполяция не должна дать больших погрешностей, так как в диаграмме $PV - P$ сжимаемость газа при высоких давлениях выражается практически прямой линией.

Так как вычисленные величины объемной концентрации являются в то же время и плотностями насыщенного пара бензола в паровой фазе, то в табл. 1 и 2 мы поместили данные упругости и плотности насыщенного пара чистого бензола, полученные Юнгом [24] и отмеченные в таблице звездочкой. Эти данные позволяют судить об эффекте увеличения плотности насыщенного пара бензола под давлением водорода. В таблице этот

эффект выражен нами в процентах. Данные о растворимости водорода в бензоле представлены на рис. 4, а данные об объемных концентрациях бензола в паровой фазе — на рис. 5. При определении состава жидкой фазы при 25° С и давлении 2 000 кг/см² нами было отмечено резкое и совершенно необычное увеличение концентрации водорода. Из нижней части прибора выходил практически чистый водород. При небольшом понижении давления при той же температуре (25° С) мы получали для состава жидкой фазы результаты, которые находились в хорошем согласии с данными, полученными при более низком давлении. Так, например, при давлении 2000 кг/см² молярная доля водорода в нижней части прибора равна 0,992, а при давлении 1 900 кг/см², т. е. при понижении всего на 100 кг/см², 0,34.

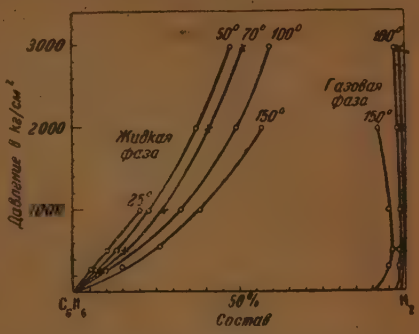


Рис. 3. Кривые зависимости состава паровой и жидкой фаз от давления для системы водород—бензол

Неоднократное повторение этих результатов привело нас к выводу, что при давлении водорода в 2 000 кг/см² бензол переходит в твердое состояние при 25° С.

При температуре 150° С и давлении 3 000 кг/см² мы столкнулись с другим любопытным фактом: в этом случае составы паровой и жидкой фаз практически были одинаковыми. При этом оказалось, что при увеличении времени барботажа водорода при той же температуре и том же давлении

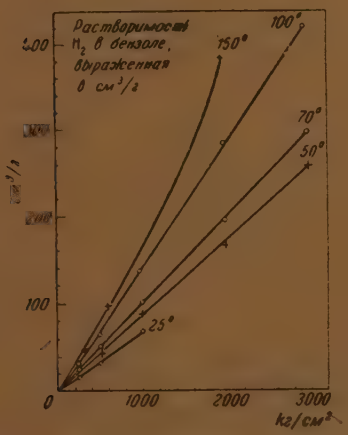


Рис. 4. Кривые зависимости растворимости водорода в бензоле от давления при различных температурах

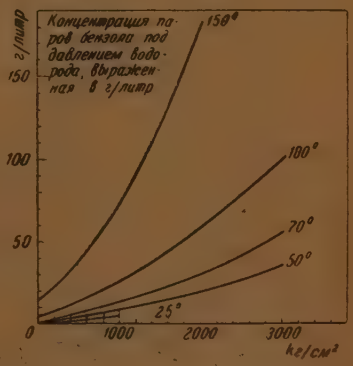


Рис. 5. Кривые зависимости концентрации паров бензола от давления водорода

пробы из верхней и нижней части прибора, оставаясь одинаковыми по составу, равномерно обеднялись бензолом. Повторение этих результатов привело нас к убеждению, что при давлении 3 000 кг/см² температура 150° С для системы водород-бензол является выше критической, в то время как критическая температура чистого бензола равна 288,5° С.

Обсуждение экспериментальных данных

Полученные результаты позволили произвести широкую проверку закона Генри. Как известно, закон Генри выражается различными уравнениями, которые, как правило, с различной степенью точности согласуются с экспериментальными данными по растворимости газов. Для проверки мы выбрали четыре уравнения.

Первое

$$C = \lambda \cdot P, \tag{2}$$

conc. of gas - cm³/g. solvent @ 0°C + 1 atm

где C — концентрация газа, выраженная в куб. см. газа, приведенных к 0° С и давлению 1 атм, растворенных в 1 г растворителя, а λ — коэффициент растворимости Кюнена.

Второе

$$N_2 = k_1 \cdot P, \tag{3}$$

где N_2 — молярная доля растворенного газа, а k_1 — коэффициент растворимости.

Третье

$$N_2 = k \cdot f_2^0, \tag{4}$$

где f_2^0 летучесть газа при P, а k — коэффициент растворимости.

И четвертое—уравнение Кричевского и Казарновского, приведенное выше (1).

В вычислениях мы использовали величины растворимости водорода, уточненные по методу графического корректирования экспериментальных данных, помещенных в табл. 1 и 2. Для большего удобства давление мы выразили не в кг/см², а в абсолютных атмосферах. Данные о летучести водорода до 1 000 атм мы взяли из известной работы Деминга и Шупе [25]. Летучесть водорода при давлениях 2 000 и 3 000 атм вычислялась из величин сжимаемости водорода, полученных нами графической экстраполяцией данных Бартлетта [22], Бриджмена, Бассе и Дюпене [23]. Все результаты наших вычислений для трех выбранных температур 25; 50 и 100° С помещены в табл. 3. Данные этой таблицы наглядно показывают, что растворимость водорода в бензоле очень плохо передается уравнением (3) и еще хуже уравнением (4). При изменении давления водорода от 200 до 3 000 атм коэффициент растворимости в уравнении (3) уменьшается почти в два раза, а в уравнении (4) в 9 раз. Несколько лучшие результаты получаются при выражении растворимости водорода через коэффициент Кюнена (уравнение (2)), но и в этом случае коэффициент растворимости заметно увеличивается по мере повышения давления водорода. Только применение уравнения Кричевского и Казарновского дало прекрасное совпадение экспериментальных данных с вычисленными. Максимальное расхождение величин молярных долей растворенного водорода, вычисленных по уравнению (1), с экспериментальными не превышает 3,5%.

При вычислениях мы обратили внимание на необычное изменение с температурой величины $\overline{V}_2^*$, входящей в уравнение Кричевского и Казарновского. Для температуры 25° С $\overline{V}_2^*$ равно 22,7 см³, для 50° С $\overline{V}_2^*$ равно 18,6 см³, для 100° $\overline{V}_2^*$ равно 23,1 см³. Очевидно, что эти вычисленные данные для $\overline{V}_2^*$ сильно отличаются от действительных значений парциального молярного объема растворенного водорода. Это следует хотя бы из того факта, что парциальный молярный объем водорода уменьшается с повышением температуры, что кажется нам совершенно невероятным. Эти данные лишний раз подтверждают эмпирический характер уравнения Кричевского и Казарновского. Впрочем, после наблюдений Гоникберга [26]

Таблица 3

P в кг/см²	f_2^* в атм	Растворимость в см³/г	Молярная доля H_2 в жидкой фазе эксперимент.	$C=\lambda P$	$N_1=K_1P$	$N_2=k_2f_2$	$\lg\frac{f_2^*}{N_2}=\lg k+\frac{\overline{V}_2^*\cdot P}{2{,}303\,RT}$	
				$\lambda\cdot10^6$	$K_1\cdot10^6$	$k_2\cdot10^6$	N_2 вычисл.	$\lg k_2+\frac{\overline{V}_2^*\cdot P}{2{,}303\,RT}$
				$t=25°$ C				
200	225,8	15,1	0,050	7,55	25,0	21,1	0,050	3,58+ +0,000372 P $\overline{V}_2^*=22{,}7$ см³
300	360,8	22,7	0,073	7,57	24,3	20,2	0,073	
500	684,6	38,0	0,117	7,60	23,4	17,1	0,118	
1000	1899,0	77,1	0,212	7,71	21,2	11,2	0,212	
				$t=50°$ C				
200	224,3	17,2	0,057	8,60	28,5	25,4	0,057	3,525+ +0,000352 P $\overline{V}_2^*=18{,}62$ см³
300	357,1	25,9	0,082	8,63	27,3	23,0	0,083	
500	671,6	43,3	0,131	8,66	26,2	19,5	0,133	
1000	1820	87,5	0,234	8,75	23,4	12,9	0,241	
2000	6550	178,0	0,383	8,90	19,1	5,8	0,386	
3000	17900	272,8	0,487	9,09	16,2	2,7	0,470	
				$t=100°$ C				
200	221,6	23,7	0,076	11,85	38,0	34,3	0,076	3,40+ +0,00033 P $\overline{V}_2^*=23{,}07$ см³
300	350,6	36,0	0,112	12,00	37,3	32,0	0,111	
500	650,3	61,0	0,175	12,20	35,0	26,9	0,177	
1000	1696	127,0	0,307	12,70	30,7	18,2	0,315	
2000	5700	274,0	0,488	13,70	24,4	8,6	0,496	
3000	14400	440,0	0,605	14,67	20,1	4,2	0,587	

и термодинамического анализа Кричевского и Ильинской [13] это понятно и отмеченный факт не нуждается в дальнейшем обсуждении.

При анализе наших результатов необходимо отметить необычный ход изменения молярной доли водорода в паровой фазе с изменением давления при постоянной температуре. Как видно на рис. 3 и табл. 1, вначале в области низких давлений молярная доля водорода увеличивается по мере увеличения давления. Однако затем, переходя к более высоким давлениям, молярная доля водорода, проходя точку максимума, уменьшается, несмотря на то, что парциальное давление водорода несомненно увеличивается. Это своеобразное явление было отмечено еще в работе Политцера и Штребеля, а в последнее время оно было предметом экспериментального и теоретического исследования в работах Кричевского и Хазановой [20] и Кричевского и Кальварской [21]. Несомненно, что сущность этого явления заключается в том, что под большим давлением газа плотность насыщенного пара жидкости увеличивается с давлением быстрее, чем плотность самого газа.

Кроме этого, наши опыты показали, что давление водорода вызывает не столь сильное повышение температуры затвердевания бензола, как гидростатическое давление. Действительно, по данным Бриджмена [27], чистый бензол при гидростатическом давлении в 2 000 кг/см² затвердевает при температуре около 50° С вместо температуры 5,58° С, при которой бензол замерзает под давлением своих паров. Согласно нашим опытам, бензол под давлением водорода в 2 000 кг/см² затвердевает при температуре около 25° С. Следовательно, кривая плавкости для системы водород-бензол в диаграмме $P - T$ располагается так, что производная $\frac{dT}{dP}$ вдоль кривой плавкости бензола под давлением водорода остается все-таки величиной положительной (рис. 6). При этом необходимо отметить, что Розебум [28] при построении моделей PTX для бинарных систем газ-жидкость кривую плавкости располагал в другом направлении от тройной точки жидкого компонента, т. е. таким образом, что в его диаграммах производная $\frac{dT}{dP} < 0$. В дальнейшем мы покажем, что это действительно имеет место, но не для всех случаев. Анализируя этот вопрос, необходимо прежде всего различать два взаимопротивоположных влияния, которые оказывают давление газа на температуру затвердевания жидкости. С одной стороны, давление газа, подобно поршню, сжимает жидкость, вследствие чего ее температура затвердевания повышается (здесь мы ограничиваемся только теми случаями, когда жидкость затвердевает с уменьшением объема). С другой стороны, газ, растворяясь в жидкости, вызывает уменьшение ее температуры затвердевания. Первое влияние зависит только от величины давления, и в данном случае безразлично, каким газом мы производим давление на жидкость. Это влияние всегда может быть учтено по известному уравнению Клаузиуса—Клапейрона

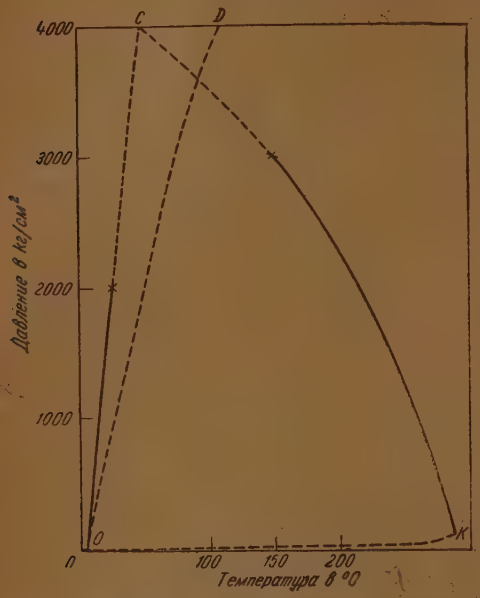


Рис. 6. Диаграмма $P - T$ для системы водород-бензол

OK—кривая упругости пара чистого бензола, OD—кривая плавкости чистого бензола согласно данным Бриджмена, OC—кривая плавкости бензола под давлением водорода, K—критическая точка чистого бензола, C—критическая точка смеси бензол-водород в присутствии кристаллов бензола, KC—кривая критических точек смесей бензол-водород

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{N_2=0} = \frac{(V_ж - V_т)\cdot T}{Q_п}. \qquad (5)$$

Второе влияние зависит исключительно от природы газа, которым производят давление на жидкость. Очевидно, что газ, более растворимый в данной жидкости, будет вызывать большее понижение температуры затвердевания жидкости, чем газ, менее растворимый. Это влияние может

быть учтено уравнением Вант-Гоффа, которое впоследствии в более точной форме было выведено Гугенгеймом [29], для идеальных растворов

$$\frac{dT}{d\ln N_1} = -\frac{RT^2}{Q_n}.$$

Заменяя N_1 через $1 - N_2$ и имея в виду, что для разбавленных растворов мы можем ограничиться лишь первым членом разложения логарифма в ряд, последнее уравнение может быть переписано так:

$$\frac{d\,dT}{N_2} = -\frac{RT^2}{Q_n}. \tag{6}$$

В общем случае изменение температуры затвердевания жидкости с изменением давления газа может быть выражено уравнением

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{N_2=0} dP + \left(\frac{\partial T}{\partial N_2}\right)_P dN_2.$$

Подставляя в это уравнение значение производных из уравнений (5) и (6), получаем

$$dT = \frac{(V_ж - V_г)T}{Q_n} dP - \frac{RT^2}{Q_n} dN_2.$$

Но dN_2 можно заменить через kdP_2, где k — коэффициент растворимости Генри. А так как в разбираемом случае общее давление в системе практически равно давлению газа, то, следовательно, $dP = dP_2$. Таким образом,

$$dT = \frac{(V_ж - V_г)}{Q_n} dP - \frac{RT^2}{Q_n} kdP$$

или

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{Q_n}[(V_ж - V_г) - RTk]. \tag{8}$$

Согласно этому уравнению, величина $\frac{dT}{dP}$ будет иметь положительное значение только в том случае, если $(V_ж - V_г) > RTk$, что может быть при очень малом значении k, т. е., когда газ плохо растворим в данной жидкости. Для хорошо растворимого газа $(V_ж - V_г) < RTk$ и тогда величина $\frac{dT}{dP}$ будет иметь отрицательное значение. Следовательно, давление плохо растворимых газов должно вызывать повышение температуры затвердевания жидкости, а давление хорошо растворимых газов — понижение. Приняв, согласно данным Хориути [30] для растворимости водорода в бензоле при температуре в 6° С значение k равным 0,000214, мы в результате вычисления по уравнению (8) для кривой плавкости бензола под давлением водорода получили величину $\frac{dT}{dP}$, равную 0,0122. Следовательно, давление водорода должно вызывать меньшее повышение температуры затвердевания бензола, чем гидростатическое давление, так как величина $\frac{dT}{dP}$ для чистого бензола равна 0,029. Если предположить, что кривая плавкости бензола под давлением водорода близка к прямой, то тогда мы должны были бы получить температуру плавления бензола под давлением водорода в 2 000 кг/см² равную, примерно, 29° С, т. е. температуру, весьма близкую к той, которую мы наблюдали на опыте. Мы вычислили, что для кривой плавкости бензола под давлением метана $\frac{dT}{dP}$ равна —0,14, т. е.

давление метана, в противоположность давлению водорода, должно вызывать не повышение, а понижение температуры затвердевания бензола. Этот факт действительно наблюдали Рысаков и Бресткин в опытах, проводимых ими в трубках Кальете.

Конечно, уравнение (8) вследствие сделанных нами допущений при его выводе только приближенное, но все же оно дает возможность в каждом отдельном случае предсказывать зависимость между температурой затвердевания жидкости и давлением газа.

Полученные данные для температуры затвердевания и критической температуры бензола под давлением водорода показывают, что область гетерогенного равновесия жидкость-пар для системы водород-бензол при давлениях в 2 000—3 000 атм лежит в более узком интервале температур, чем для чистого бензола. Если для чистого бензола эта область лежит в интервале температур от 5,6 до 288,5°C, то для системы водород-бензол при давлении 3 000 кг/см² — примерно от 35 до 150° C. Из работ Розебума [28] известно, что для систем газ-жидкость такое сужение температурного интервала в области гетерогенного равновесия жидкость-пар с повышением давления неизбежно приводит к точке, в которой при строго определенных для каждой системы температуре, давлении и составе наступает критическое явление между жидкой и паровой фазами в присутствии кристаллов жидкости. Понятно, что при давлениях, более высоких, чем в этой точке, гетерогенное равновесие жидкость-пар не может существовать ни при каких температурах. Для системы водород-бензол это предельное давление должно иметь величину порядка 4 000 кг/см² (рис. 6).

Данные, помещенные в табл. 2, показывают, что при постоянном давлении эффект повышения плотности насыщенного пара бензола в системе водород-бензол уменьшается по мере повышения температуры. Эту закономерность впервые заметил Бартлетт [18] при исследовании системы азотноводородная смесь-вода. Теоретический вывод этого правила был сделан недавно одним из нас (Бресткиным).

Выводы

1. Определены равновесные концентрации в паровой и жидкой фазах для системы водород-бензол при различных давлениях до 3 000 кг/см² и при температурах 25; 50; 70; 100 и 150° C.

2. Показано, что под давлением водорода наступает значительное увеличение плотности насыщенного пара бензола. При постоянном давлении в системе эффект увеличения плотности пара уменьшается по мере повышения температуры.

3. Установлено, что растворимость водорода в бензоле значительно отклоняется от закона Генри, но хорошо передается уравнением Кричевского и Казарновского.

4. Определена точка затвердевания бензола под давлением водорода в 2 000 кг/см².

5. Установлено, что критическая температура смеси водород-бензол при давлении в 3 000 кг/см² значительно ниже, чем для чистого бензола.

6. Выведена зависимость между температурой затвердевания жидкости и давлением газа.

Институт высоких давлений
Ленинград

Поступила
17. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Sander, Zschr. phys. Chem. 78, 513, 1912.
2. Claude, C. R. 172, 974, 1921.
3. Larson a. Black, Ind. Eng. Chem. 17, 715, 1925.

4. Frolich, Tauch, Hogana a. Peer, Ind. Eng. Chem. **23**, 548, 1931.
5. В. Ипатьев, Б. Теодорович, ЖОХ **2**, 305, 1934; **4**, 395, 1932.
6. В. Ипатьев, М. Левина, Журн. физ. хим., **6**, 632, 1935.
7. Wiebe, Gaddy, J. Am. Soc. **55**, 947, 1933; **56**, 76, 2357, 1934; **57**, 845, 847, 1487, 1935; **59**, 1984, 1937; **61**, 315, 1939; **63**, 475, 1941.
8. Sage a. Lacey, Ind. Eng. Ch. **26**, 103, 214, 652, 1934; **27**, 686, 1935; **28**, 984, 1045, 1928, 1936; **29**, 656, 1188, 1937; **30**, 673, 1296, 1938; **32**, 118, 743, 1085, 1262, 1940; **33**, 443, 1941; **34**, 1223, 1526, 1942; **35**, 790, 1943.
9. И. Кричевский, Н. Жаворонков и В. Эпельбаум, Ж. Х. П. **13**, 375, 1936. И. Кричевский, Н. Жаворонков и Д. Циклис, Журн. физ. хим., **9**, 317, 1937.
10. Гоникберг и Фастовский, Журн. физ. хим. **14**, 257, 422, 1128, 1940.
11. Заалишвили, Журн. физ. хим. **14**, 413, 1940.
12. И. Кричевский и Я. Казарновский, Журн. физ. хим. **6**, 1320, 1935.
13. И. Кричевский и А. Ильинская, Журн. физ. хим. **19**, 621, 1945.
14. Cailletet, C. R. **90**, 210, 1880; **92**, 901, 1881; **96**, 1448, 1883.
15. Н. Шиллер, Журн. русск. физ.-хим. об-ва, физич. часть **29**, 9, 1897.
16. М. Рысаков, А. Бресткин, Журн. химия. тверд. топл. **12**, 1122, 1937.
17. Politzer u. Strebel, Zschr. phys. Chem. **110**, 786, 1924.
18. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **49**, 65, 1927.
19. Van-Laar, Zschr. phys. Chem. **145**, 207, 1929.
20. И. Кричевский и Н. Хазанова, Журн. физ. хим. **13**, 106, 1939.
21. И. Кричевский и М. Кальварская, Журн. физ. хим. **14**, 748, 1940.
22. Bartlett a. Tremearne, J. Am. Chem. Soc. 50, 1275, 1928; 52, 1363, 1930.
23. Bridgman, Landolt, Börnstein, Phys.-chem. Tabellen **53**, 1931. Basset a. Dupinay, C. R. **191**, 1295, 1930.
24. Joung, Landolt, Börnstein, Phys.-chem. Tabeleen 153, 391, 1912.
25. Deming a. Shupe, Phys. Rev. 40, 848, 1932.
26. М. Гоникберг, Журн. физ. хим. **14**, 582, 1940.
27. П. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 203, 1935.
28. Roseboom, Die heterogene Gleichgewichte II, 1, 1904.
29. Гуггенгейм, Современная термодинамика ГНТИ, **93**, 1941.
30. Horiuti, Landolt, Börnstein, 692, 699, 1935.

ОБ УСЛОВИЯХ ПРИМЕНИМОСТИ АДДИТИВНЫХ СХЕМ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНТРОПИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. Киреев

Хотя энтропия по самой природе своей не может быть аддитивной функцией состава и, наоборот, в сильной степени зависит от валентного состояния элементов, от строения молекул и от степени аггрегации веществ, однако до сих пор не прекращаются попытки применения к ней аддитивных методов расчета.

В этой статье показывается, что энтропия различных неорганических соединений в целом отнюдь не является аддитивной функцией их состава, но что если исключить в основном влияние различия валентного состояния, различия строения молекул и различия в степени аггрегации, то для применения к отдельным группам неорганических соединений можно разработать своеобразную схему аддитивных методов расчета, дающую вполне удовлетворительные по точности результаты.

Мы ограничимся здесь только кристаллическим состоянием и только стандартными условиями (25° С и атмосферным давлением).

Непригодность простых методов аддитивного расчета

Различные случаи аддитивности можно разделить на две основные группы:

1. Когда данное свойство соединения является действительно суммой свойств составляющих частей его, включительно до свойств свободных элементов в виде простых веществ;

2. Когда свойство данного соединения является суммой инкрементов, отвечающих отдельным составным частям его, но не равных их свойствам в свободном состоянии.

Очевидно, что первая из этих схем совершенно неприменима к энтропии, так как если бы эта схема была правильной, то энтропия образования из простых веществ должна была бы всегда равняться нулю, что в действительности не имеет места. Легко убедиться, что к энтропии неприменима и вторая из этих схем. Для проверки применимости ее обычно служат следующие два критерия:

а) введение нового атома какого-нибудь элемента всегда вызывает возрастание данного свойства на постоянную величину;

б) переход от различных соединений какого-нибудь элемента к аналогичным соединениям другого элемента всегда сопровождается изменением свойства на постоянную величину.

Существенное различие между этими двумя критериями заключается в том, что при применении первого из них один из элементов, содержащихся в обоих сравниваемых соединениях, будет находиться в них в различных валентных состояниях, в то время как при применении второго критерия этого осложнения не происходит.

Для проверки степени применимости первого критерия в табл. 1 приводится сопоставление энтропии некоторых соединений, отличающихся между собой на n атомов кислорода. Разность в значениях энтропии ΔS, отнесенная к одному атому кислорода, как легко видеть, отнюдь не является постоянной, а колеблется в пределах от —6 до +7 э. е.

Таблица 1

Сопоставление энтропии веществ, отличающихся по составу на n атомов кислорода

Первое вещество	S_{298}	Второе вещество	S_{298}	ΔS	$\frac{\Delta S}{n}$
Mn_2O_3	22,9	2MnO	28,8	— 5,9	—5,9
Fe_2O_3	21,5	2FeO	26,8	— 5,3	—5,3
MnO_2	13,9	MnO	14,4	— 0,5	—0,5
Na_2SO_4	35,7	Na_2SO_3	34,9	0,8	0,8
$CaSO_4$	25,5	$CaSO_3$	24,2	1,3	1,3
$CaSO_4$	25,5	CaS	13,5	12,0	3,0
$KClO_4$	36,1	$KClO_3$	34,2	1,9	1,9
$KClO_4$	36,1	KCl	19,76	16,3	4,1
MnO	14,4	Mn	7,61	6,8	6,8
Cu_2O	24,1	2Cu	15,94	8,2	8,2
Ag_2O	29,1	2Ag	20,40	8,7	8,7

(энтропийных единиц). Число таких сопоставлений можно было бы увеличить во много раз, но общая картина остается такой же. Более детальный анализ материала показывает, что главным искажающим фактором в этом случае является различие в валентных состояниях элементов в сравниваемых соединениях.

Таблица 2

Сопоставление энтропии аналогичных соединений натрия и железа

Соединения натрия	S_{298}	Соединение железа	S_{298}	ΔS
Na_2TiO_3	29,1	$FeTiO_3$	25,3	3,8
$\frac{1}{2}$ Na_4SiO_4	23,4	$\frac{1}{2}$ Fe_2SiO_4	17,7	5,7
2 NaCl	34,6	$FeCl_2$	28,7	5,9
Na_2SO_4	35,7	$FeSO_4$	25,7	10,0
Na_2CO_3	32,5	$FeCO_3$	22,2	10,3
2 Na	24,4	Fe	6,49	17,9

Чтобы исключить это влияние, следует обратиться к проверке применимости второго критерия. В табл. 2 приводится сопоставление энтропии некоторых аналогичных соединений натрия и железа. Если не считать Na_2CO_3, для которой указанное значение энтропии мне представляется сомнительным, то разность в значениях энтропии аналогичных соединений, как и следовало ожидать, оказывается в этом случае действительно значительно более постоянной, колеблясь от 3,8 до 10,0, что, разумеется, нельзя считать пределами. Аналогичную картину можно наблюдать и при других подобных сопоставлениях.

Все это показывает, что если исключить влияние различия валентных состояний и приписать данному элементу различные инкременты в зависимости от валентного его состояния, то можно ожидать значительно лучшего результата применения аддитивных схем, чем если приписывать некоторое постоянное значение инкременту данного элемента во всех его соединениях. В сущности, именно этот путь был использован Гапоном [1] в его недавней работе, в которой он приписывает постоянные значения энтропии ионам данного вида. К сожалению, он использовал для сопоставления в основном только данные сводки Улиха 1930 г. Сопоста-

вление же значительно более многочисленных и более точных позднейших данных и, в частности, например, данных, приведенных в табл. 2, показывает, что и этот путь приводит к результатам, обладающим малой точностью и пригодным только при грубо ориентировочных расчетах*.

Как показывает более детальный анализ результатов подобных сопоставлений, важнейшим фактором, влияние которого вызывает колебания в значениях разности между энтропиями аналогичных соединений двух сравниваемых элементов, служит различие в структуре молекул и в более

Таблица 3

Сопоставление энтропии аналогичных солей калия и аммония в стандартных условиях

Соль	S_{298}	Соль	S_{298}	$\frac{\Delta S}{n}$
K_2SO_4	42,0	$(NH_4)_2SO_4$	52,6	5,3
$KAl(SO_4)_2$	48,9	$NH_4Al(SO_4)_2$	51,7	2,8
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	164,3	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	166,6	2,3
KH_2PO_4	32,23	$NH_4H_2PO_4$	36,32	4,09
KH_2AsO_4	37,08	$NH_4H_2AsO_4$	41,12	4,04
$KHCO_3$	(26)	NH_4HCO_3	28,3	2
KCl	19,76	NH_4Cl	(31,8)	12,0

слабой степени проявляется влияние различия в степени полярности связи, в степени компактности вещества (см. примечание на стр. 852) и в различии кристаллических модификаций.

Применимые методы аддитивного расчета

Влияние важнейшего из этих факторов — различия в структуре можно в значительной степени исключить, если сопоставлять однотипные** соединения. Значение однотипности соединений при энтропийных расчетах уже было установлено автором ранее [2]. Табл. 3, в которой сопоставляются энтропии аналогичных солей калия и аммония, показывает, что при значительном в общем диапазоне колебаний в значениях ΔS (если даже исключить бикарбонаты и хлориды, вследствие неуверенности в точности значений энтропии для $KHCO_3$ и NH_4Cl), энтропии однотипных между собой первичных фосфатов и арсенатов различаются практически на одинаковую величину. В той или иной степени подобная же картина наблюдается и при других сопоставлениях. Это, в сущности, является частным следствием ранее установленного автором [3] факта, что в одно-

* Учитывая, что основным назначением данных по энтропии является использование их при расчетах химических равновесий и что при этих расчетах точность получаемого значения константы равновесия определяется в части влияния энтропии абсолютной, а не относительной точностью ее, пригодность значений ее для расчета равновесия следует оценивать тоже величиной абсолютной, а не относительной возможной ошибки в значениях энтропии, т. е. непосредственно в энтропийных единицах, а не в процентах. При этом ошибка на 1 э. е. приводит к ошибке в константе равновесия в 1,65 раза и в общем ошибка на a э. е. приводит к ошибке в константе равновесия в $(1,65)^a$ раза.

Очевидно, что предлагаемый Ганоном метод оценки величины возможной ошибки, деленной на число атомов (или ионов) в молекуле, для данной цели совершенно непригоден.

** Однотипными были названы [2] соединения, состоящие из аналогичных между собой элементов (в первую очередь из элементов, принадлежащих к одной подгруппе периодической системы) и находящихся в одинаковых валентных состояниях. О различной степени однотипности вопрос рассматривается ниже (см. стр. 850).

типных между собой химических реакциях * изменение энтропии колеблется в весьма узких пределах. Пользуясь этим, можно предложить для расчета энтропии такую форму аддитивных схем, в которой будут исключены влияния различия в валентных состояниях и в значительной степени различия в структуре молекул.

Если рассматривать реакцию образования какого-нибудь сложного соединения не из простых веществ, а из более сложных составных частей его, например, солей кислородных кислот из соответствующих окислов (или солей сульфокислот из соответствующих сульфидов, двойных солей из простых солей, кристаллогидратов из безводных солей и воды и пр.), то для однотипных соединений мы будем иметь однотипные реакции и, следовательно, изменения энтропии в таких реакциях должны варьировать лишь в узких пределах. Если, например, обозначить через S_c энтропию соли кислородной кислоты, через $S_{ок}$ — энтропии соответствующих окислов, а через $\Delta S'$—изменение энтропии в реакции образования данной соли из этих окислов, так что

$$S_c = \sum \nu S_{ок} + \Delta S, \qquad (1)$$

где ν — означает соответствующие стехиометрические коэффициенты, то для однотипных солей ΔS будут различаться между собой сравнительно мало.

Не приводя здесь всего цифрового материала ввиду его громоздкости, отметим лишь, что, как показал анализ его, произведенный автором, значения ΔS для солей какого-нибудь одного типа колеблются, действительно, в сравнительно узких пределах, причем эти колебания бывают обычно тем меньшими, чем более однотипными между собой являются сравниваемые соединения и чем меньше по абсолютной величине ΔS для реакции данного типа.

Что касается однотипности, то, как было уже показано автором ранее [2], следует учитывать различие в степени однотипности. Наиболее однотипными являются соли какой-нибудь кислоты, образованные металлами, принадлежащими к одной подгруппе периодической системы. Довольно близки к ним обычно и аналогичные соли металлов другой подгруппы и несколько больше могут отличаться соли других металлов, находящихся в таком же валентном состоянии. Наряду с этим, близкими к ним будут также и соответствующие соли кислот, образованных кислотообразующим элементом, аналогичным кислотообразующему элементу данной кислоты и находящимся в одинаковом с ним валентном состоянии и при одинаковой степени гидратации кислотного ангидрида. При этом также более однотипными будут соли тех кислот, кислотообразующие элементы которых прин длежат к одной подгруппе периодической системы: менее однотипными — в случае принадлежности их к разным подгруппам одной группы и тем более в случае принадлежности их к разным группам. Так, например, сульфаты элементов основной подгруппы 2-й группы периодической системы являются наиболее однотипными между собой; близкими к ним будут сульфаты элементов побочной подгруппы второй группы и несколько больше будут отличаться сульфаты двухвалентных Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu и еще больше сульфаты Sn и Pb. С другой стороны, близкими к ним должны быть также аналогичные им хроматы или соли других кислот, содержащих кислотообразующий элемент в шестивалентном состоянии и отвечающих одинаковой степени гидратации кислотного ангидрида.

* Однотипными были названы такие химические реакции, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует однотипный с ним компонент другой реакции, находящийся в одинаковом с ним аггрегатном состоянии.

При практическом применении уравнения (1) можно производить расчет тем или другим из рассматриваемых ниже вариантов, отвечающих различной степени приближения, причем каждый из них дает результаты тем более точные, чем меньше по абсолютной величине ΔS для солей данного типа и чем более однотипными являются сравниваемые соли.

Первому, наиболее грубому приближению отвечает допущение, что для солей рассматриваемого типа $\Delta S = 0$, т. е. что энтропия соли равна сумме энтропий соответствующих окислов. В некоторых группах солей (в особенности солей слабых кислот), если рассматривать процесс образования кристаллической соли из кристаллических же окислов, ΔS оказывается часто действительно очень малой. Однако это приближение большей частью оказывается все же очень грубым и в пользовании им в настоящее время при возможности в большинстве случаев применения какого-нибудь из более строгих допущений, описываемых ниже, едва ли часто возникнет необходимость. В свое время Келли [4] установил, что энтропия некоторых силикатов мало отличается от суммы энтропий составляющих их окислов и позднее Шомат [5] сделал такое же наблюдение в отношении некоторых метатитанатов.

Второму приближению отвечает допущение, что для солей данного типа ΔS является постоянной, но не обязательно равна нулю. Это допущение будет тем более строгим, чем меньше по абсолютной величине ΔS для солей данного типа и чем более однотипны между собой сравниваемые соли. Лучшие результаты могут быть получены при сопоставлении солей данной (в особенности слабой) кислоты, образованных металлами, принадлежащими к одной подгруппе периодической системы.

Третьего приближения можно достигнуть, если учесть, что и в ряду однотипных солей ΔS не является вполне постоянной, и ограничиться допущением, что у двух однотипных солей двух аналогичных металлов ΔS будут разниться между собой на постоянную величину.

Как легко убедиться*, это равносильно допущению, что разность в значениях самой энтропии двух однотипных солей двух аналогичных металлов одинакова, т. е., что для однотипных солей соблюдается второй критерий аддитивности. Сопоставление метасиликатов и метатитанатов магния и кальция приведено на схеме, в которой в углах прямоугольника указаны энтропии этих солей, а вдоль сторон его соответствующие разности между ними. Отклонение от нашего допущения равно в этом случае 1,2 э. е. или 0,1 э. е. в зависимости от модификации силиката кальция.

	$MgSiO_3$		1,6	$MgTiO_3$		$MgSiO_3$		1,6	$MgTiO_3$
	16,2			17,8		16,2			71,8
3,4					4,6		4,7		4,6
	19,6			22,4		20,			22,4
	$CaSiO_3$		2,8	$CaTiO_3$		$CaSiO_3$		1,5	$CaTiO$
	волластонит)					(псевдоволластонит)			

То же можно установить и при сопоставлении энтропии первичных фосфатов и арсенатов калия и аммония по данным, приведенным в табл. 3;

* Это можно показать на следующем примере. Сопоставим нитраты и хлораты калия и серебра. Наше допущение может быть выражено равенством

$$\Delta S\,(AgNO_3) - \Delta S\,(AgClO_3) = \Delta S\,(KNO_3) - \Delta S\,(KClO_3). \qquad (2)$$

если подставить в него значения всех ΔS, выраженные через энтропию солей и окислов по уравнению (1), то все энтропии окислов сократятся и получается

$$S(AgNO_3) - S(AgClO_3) = S(KNO_3) - S(KClO_3) \qquad (3)$$

или, что то же, $S(AgNO_3) - S(KNO_3) = S(AgClO_3) - S(KClO_3)$. (3')

в этом случае отклонение составляет всего 0,05 э. е. Подобный же, в общем, результат наблюдается и при других сопоставлениях. Незначительность этих отклонений приводит к тому, что при этом начинает проявляться недостаточная сопоставимость, а иногда и недостаточная точность экспериментальных значений энтропии. Это делает нецелесообразным в настоящее время разработку дальнейшего уточнения метода в направлении исключения или учета искажающего влияния различия в степени полярности связи и остающейся еще части влияния различия в структуре, а также учета влияния различия в кристаллических модификациях (последнее редко превышает 1 э. е.)*.

Следует отметить попутно, что этот метод, описанный под рубрикой третьего приближения, является по существу прямым следствием предложенного автором ранее [2] метода расчета энтропии через атомарные энтропии образования в применении его к частному случаю сложных солей и других сложных соединений. В этом легко убедиться, пользуясь тем, что аддитивность энтропии приводит к аддитивности и атомарной энтропии образования, и наоборот. Однако по возможностям применения метод использования атомарных энтропий образования является более широким.

Прежде чем перейти к рассмотрению практического применения этого метода к различным расчетам, мы должны будем несколько отвлечься для определения нужных нам в дальнейшем значений энтропии льда и кристаллической азотной кислоты в гипотетических для них состояниях в стандартных условиях.

Энтропия льда и кристаллической азотной кислоты в стандартных условиях

Расчет энтропии льда в гипотетическом для него состоянии в стандартных условиях можно произвести следующим путем. Принимая молекулярную энтропию жидкой воды в стандартных условиях $S_{298}=16{,}75$ э. е., удельные теплоемкости воды $c_p=1{,}00$ и льда $c_n=0{,}505$ и молекулярную теплоту плавления льда при 0°C $L_c=1430$ кал/моль и полагая теплоемкости не зависящими от температуры, или, что точнее и достаточно, полагая разность теплоемкостей на этом участке температур постоянной, можно рассчитать изменения энтропии при охлаждении воды от 25 до 0°C $\int_{298}^{273} Mc_p d\ln T=-18{,}2\cdot 303.0{,}0374=-1{,}55$, при замерзании ее в лед при 0°C $\Delta S_{\text{пл.}}=-\frac{1430}{273{,}1}=-5{,}44$ и при нагревании льда от 0°C до 25°C $\int_{273}^{298} Mc_p b\ln T=0{,}87$. Отсюда можно получить для льда при 25°C $S_{298}=16{,}75-1{,}55-5{,}44+0{,}87=10{,}54$ э. е. Близкое к этому значению 10,74 э. е. получается, если рассчитать суммарное изменение энтропии при испарении воды, сжатии пара до 30,043 мм (давления насыщенного пара льда при 25°C, рассчитанного экстраполяцией) и последующей конденсации его в лед при 25° C.

Расчет энтропии азотной кислоты в гипотетическом для нее кристаллическом состоянии в стандартных условиях можно произвести анало-

* По мнению автора, одним из факторов, уменьшающих сопоставимость различных экспериментальных значений энтропии, является игнорирование возможного влияния различия в степени компактности и степени дисперсности исследуемого препарата, так как при современной точности определения энтропии изменения ее, вызываемые различием в величине поверхности препарата (внешней или внутренней) вследствие отнюдь не столь малых значений поверхностной энтропии, могут оказать ощутимое влияние на результат. Для мелкозернистых препаратов подобное же влияние может оказать и различие в состоянии поверхности, в смысле адсорбции на ней тех или иных веществ. Более детальное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки этой статьи и будет дано позднее.

ичным путем, исходя из результатов измерения теплоемкостей жидкой и кристаллической фаз, произведенного Форсайтом и Гиок [6]. Принимая по их данным температуру плавления равной 231,51°K и учитывая, что для рассматриваемого температурного участка предположение о независимости от температуры теплоемкостей $C_{P\,ж}$ и $C_{P\,тв}$ или, точнее, их разности было бы слишком неточным, и допуская, в порядке следующего приближения, что каждая из них, а следовательно, и их разность изменяется с температурой линейно, можно принять для них следующие уравнения: для жидкой HNO_3

$$C_{P\,ж}=28{,}46-0{,}00740\,T \qquad (4)$$

и для кристаллической HNO_3

$$C_{P\,тв}=3{,}02+0{,}05845\,T \qquad (5)$$

или

$$C_{P\,тв}=0{,}65+0{,}0688\,T. \qquad (5а)$$

Последние два уравнения отвечают двум возможным вариантам линейной экстраполяции.

Изменение энтропии при охлаждении жидкой азотной кислоты от 25°C до температуры плавления определяется отсюда равным

$$\Delta S=\int_{298}^{231}\frac{28{,}46-0{,}00740\,T}{T}\,dT=-6{,}71,$$

а при обратном нагревании кристаллической фазы на том же температурном участке оно составляет

$$\Delta S=\int_{231}^{298}\frac{3{,}02+0{,}05845\,T}{T}\,dT=4{,}66 \text{ или по второму варианту}$$

$$\Delta S=\int_{231}^{298}\frac{0{,}65+0{,}0688\,T}{T}\,dT=4{,}75 \text{ э. е. и в среднем } 4{,}71 \text{ э. е.}$$

Принимая по данным тех же авторов энтропию жидкой азотной кислоты в стандартных условиях равной 37,19 э. е. и теплоту плавления при 231,51°K равной 2503 кал/моль и, следовательно, изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{пл}=\frac{2503}{231{,}51}=10{,}81$ э. е., можно определить энтропию кристаллической азотной кислоты в стандартных условиях $S_{298}=37{,}19-6{,}71-10{,}81+4{,}71=24{,}38\pm0{,}10$ э. е.

Подобным же образом, пользуясь данными тех же авторов, можно определить энтропию и гидратов азотной кислоты $HNO_3\cdot H_2O$ и $HNO_3\cdot 3H_2O$ тоже для гипотетического для них кристаллического состояния в стандартных условиях. Этот расчет приводит к следующим значениям: для $HNO_3\cdot 3H_2O$ $S_{298}=51{,}0\pm0{,}2$ и для $HNO_3\cdot H_2O$ $S_{298}=29{,}0\pm0{,}2$ э. е.

Применение метода к расчету новых значений энтропии

Энтропия ортосиликатов кальция, стронция и бария. Для силикатов ΔS уравнение (1) бывает обычно весьма незначительным и в этом случае можно произвести расчет по приближенному методу, принимая некоторое среднее значение ΔS для всех ортосиликатов элементов основной подгруппы второй группы периодической системы. Пользуясь значениями энтропии S_{298}, рекомендуемыми Келли [7] для Fe_2SiO_4 (35,4), Be_2SiO_4

(15,4), Mg_2SiO_4 (22,7), FeO (13,4), BeO (3,37), MgO (6,55) и SiO_2 (10,1), определяем для этих ортосиликатов ΔS равным соответственно —1,5, —1,4 и —0,5, т. е. в среднем —1,1. Зная [7] энтропию окислов CaO (9,5), SrO (13,0) и BaO (16,8) и принимая $\Delta S = -1{,}1$, получаем следующие значения энтропии соответствующих ортосиликатов Ca_2SiO_4 (28,0), Sr_2SiO_4 (35,0) и Ba_2SO_4 (42,6). В данном случае может быть правильнее было бы для определения среднего значения ΔS ограничиться данными для силикатов берилия и магния, так как железо не относится к той же группе периодической системы. Однако, учитывая небольшую величину ΔS для силикатов, для уменьшения влияния случайных неточностей в значениях энтропии лучше казалось взять среднее из всех трех значений.

Энтропия хромитов, берилия, кальция, стронция и бария. Аналогичным путем можно определить приближенно энтропию и некоторых хромитов. Пользуясь данными Шомат [8] для энтропии $Fe(CrO_2)_2$ (34,9) и $Mg(CrO_2)_2$ (25,3) и следующими значениями энтропии MgO (6,55), FeO (13,4 или 14,3) и Cr_2O_3 (19,4), получаем отсюда среднее значение ΔS равным нулю. Полагая то же значение ΔS для аналогичных реакций образования хромитов берилия, кальция, стронция и бария и исходя из указанных выше значений энтропии их окислов, определяем энтропию: $Be(CrO_2)_2$ (22,8), $Ca(CrO_2)_2$ (28,9), $Sr(CrO_2)_2$ (32,4) и $Ba(CrO_2)_2$ (36,2).

Сопоставляя далее энтропию Cr_2O_3 с энтропиями Al_2O_3 (12,5) и Fe_2O_3 (21,5), можно предположить, что энтропии алюминатов будут на 19,4—12,5=6,9 меньше, чем соответствующих хромитов, а ферритов на 21,5—19,4=2,1 больше, чем хромитов. Впрочем, такая экстраполяция допустима пока только при ориентировочных расчетах.

Энтропия хлороплатината натрия. В тех случаях, когда какая-нибудь из составляющих данного соединения находится не в кристаллическом состоянии или для нее не известно значение энтропии, нередко все же можно с успехом воспользоваться этим методом, определяя для однотипного соединения суммарную величину составляющей и ΔS. Так, например, зная энтропию K_2PtCl_6 ($S_{298}=79{,}78$) и пользуясь значениями энтропии KCl (19,8) и NaCl (17,3) и полагая, что $S(PtCl_4)+\Delta S=S(K_2PtCl)-2S(KCl)=79{,}78-39{,}6=40{,}2$ для обоих соединений, можно определить энтропию Na_2PtCl_6 равной $S(PtCl_4)+\Delta S+2S(NaCl)=40{,}2+34{,}6=74{,}8$ э. е.

Энтропия окисей натрия, калия и таллия. Подобным же образом (правда, с учетом ограничения, рассматриваемого на стр. 855) можно производить и обратные расчеты. Так, в частности, зная энтропию $AgNO_3$ (33,7) и Ag_2O (29,1), можно определить, что сумма $S(N_2O_5)+\Delta S=2S(AgNO_3)-S(Ag_2O)=67{,}4-29{,}1=38{,}3$*. Результат, практически совпадающий с этим, получается также, если воспользоваться определенными нами выше значениями энтропии льда и кристаллической азотной кислоты. Этим путем находим $S(N_2O_5)+\Delta S=2S(HNO_3)-S(H_2O)=48{,}76-10{,}54=38{,}22$ э. е. Зная энтропию $NaNO_3$ (27,8), KNO_3(31,8) и $TlNO_3$ (38,4), можно определить энтропию соответствующих окислов металлов. Энтропия $S_{298}(Na_2O)=2S(NaNO_3)-[S(N_2O_5)+\Delta S]=55{,}6-38{,}3=17{,}3$ э. е. и аналогичным путем получаем для K_2O $S_{298}=63{,}6-38{,}3=25{,}3$ и для Tl_2O $S_{298}=76{,}8-38{,}3=38{,}5$ э. е.

Полученные значения энтропии Na_2O и K_2O можно сравнить со значениями, полученными другими путями. Келли [10], основываясь на ука-

---

* Основываясь на произведенных Мак Грау [9] измерениях теплоемкости N_2O_5 при температурах от 95° до 245° К, Келли [4] рекомендует приближенное значение $S_{298}=36{,}6$. Если воспользоваться этим значением, то $\Delta S = 38{,}3-36{,}6=1{,}7$ э. е. Однако это значение энтропии N_2O_5 приводит к необычно низкому значению атомарной энтропии образования, и мне казалось более осторожным пока не пользоваться им для выводов.

занном выше его наблюдении о том, что энтропия некоторых силикатов мало отличается от суммы энтропий образующих их окислов, и пренебрегая этим отличием, определил из энтропии трех различных силикатов натрия и энтропии кварца приближенное значение S_{298} для Na_2O равным в среднем 17. Шомат [11], пользуясь тем же методом, определил из энтропии трех титанатов натрия и рутила для Na_2O среднее значение $S_{298}=17{,}4$, причем, если вместо прежнего значения энтропии рутила $S_{298}=12{,}4$ э. е., полученного по измерениям Мак Дональда и Зельца [12] и примененного в этом расчете Шоматом, воспользоваться новым значением $S_{298}=12{,}01$, полученным позднее самим Шоматом [13], то вместо 17,4 для энтропии Na_2O получается $S_{298}=17{,}8$.

Как легко видеть, все эти значения мало отличаются от полученного нами значения 17,3. Правда, метод расчета, примененный как Келли, так и Шоматом, сам по себе менее точен, чем примененный здесь, но за то силикаты и титанаты являются более благодарными объектами для такого расчета, чем нитраты.

Энтропия K_2O, полученная выше, может быть сопоставлена со значением ее, полученным тем же методом из энтропии других соединений. Из энтропии $AgJO_3$ (37,5) и Ag_2O (29,1) можно определить сумму $S(J_2O_5)+\Delta S=2S(AgJO_3)-S(Ag_2O)=75{,}0-29{,}1=45{,}9$. Отсюда и из энтропии KJO_3 (36,2) получаем для K_2O $S_{298}=2S(KJO_3)-[S(J_2O_5)+\Delta S]=72{,}4-45{,}9=26{,}5$ в близком согласии с полученным выше значением 25,3.

Все эти расчеты показывают, что если исключить конституитивные влияния и сопоставлять однотипные соединения, то во многих случаях с помощью описанного метода получаются вполне удовлетворительные результаты. Однако это соблюдается хорошо только для действительно однотипных соединений. Поэтому результаты обратного расчета, т. е. значения энтропии окислов металлов, определенные в последних примерах, при более строгом подходе следует рассматривать, скорее, как их составляющие (инкременты) в соединениях данного типа, а не как действительные значения энтропии данного окисла, как вещества. От этого значения они могут отличаться до 2—3, а иногда, может быть, и больше единиц.

В противном случае составляющая данного окисла была бы строго одинаковой в соединениях всех различных типов и, следовательно, разность в значениях энтропии аналогичных солей двух данных металлов, в особенности более близких между собой (отнесенная к одному атому

Таблица 4

Сопоставление результатов расчета энтропии Na_2O по энтропии различных соединений натрия

Соль	S_{298}	Составляющая	S_{298}	Энтропия S_{298}	
				Na_2O	$Na_2O+\Delta S$
$2\,NaNO_3$	55,6	$N_2O_5+\Delta S$	38,3	17,3	—
Na_2SO_4	35,7	$SO_3+\Delta S$	18,8	16,9	—
Na_2SiO_3	27,2	SiO_2	10,1	—	17,1
$2\,NaHCO_3$	48,8	$H_2O+2CO_2+\Delta S$	32,3	16,5	—
Na_2TiO_3	29,1	TiO_2	12,01	—	17,1
$Na_2Si_2O_5$	39,4	$2\,SiO_2$	20,2	—	19,2
$Na_2Ti_2O_5$	41,5	$2\,TiO_2$	24,02	—	17,5
$\frac{1}{2}\,Na_4SiO_4$	23,4	$\frac{1}{2}\,SiO_2$	5,05	—	18,4
$Na_2Ti_3O_7$	55,9	$3\,TiO_2$	36,03	—	19,9
Na_2CO_3	(32,5)	$CO_2+\Delta S$	10,9	21,6	—
$2\,NaClO_3$	(57,2)	$Cl_2O_5+\Delta S$	41,9	15,3	—
$2\,NaOH$	28,4	$H_2O+\Delta S$	10,54	—	17,9

металла), была бы вполне одинакова для солей любого типа. Частично, вероятно, с этим связано, что если путем, аналогичным только что использованному, определить энтропию K_2O, исходя из энтропии K_2SO_4 (42,0), то согласие с прежде полученными результатами оказывается не таким хорошим. В самом деле, пользуясь энтропиями Ag_2SO_4 (47,9) и Ag_2O (29,1), определяем $S(SO_3)+\Delta S=S(Ag_2SO_4)-S(Ag_2O)=47,9-29,1=18,8$ э. е. Отсюда для K_2O $S_{298}=S(K_2SO_4)-[S(SO_3)+\Delta S]=42,0-18,8=23,2$ э. е., вместо прежде найденных 26,5 и 25,3 э. е. Расхождение хотя и не большое, но заметное.

В табл. 4 сопоставляются результаты подобного расчета энтропии $S_{298}Na_2O$ по энтропии 12 различных соединений натрия. Если исключить Na_2CO_3 и $NaClO_3$, для которых эти значения энтропии следует признать сомнительными, то остальные десять значений лежат в пределах от 16,5 до 19,9, давая среднее значение 17,8. Однако, если воспользоваться для определения только теми значениями, в которых не содержится ΔS, то среднее получается 16,9. В качестве рекомендуемого лучше принять полученное по нитрату значение $S_{298}=17,3\pm0,6$.

Энтропия хлорноватой, бромноватой и иодноватой кислот. Для некоторых целей может представить особый интерес представляемая описанным здесь методом (так же как и методом расчета через атомарные энтропии образования) возможность определения энтропии и таких соединений, которые не были или не могут быть получены или выделены в чистом виде.

В качестве примера рассмотрим определение энтропии $HClO_3$, $HBrO_3$ и HJO_3, выполненное для гипотетического для некоторых из них кристаллического состояния в стандартных условиях. Исходя из энтропии $AgJO_3$ (37,5) и Ag_2O (29,1), мы определили выше $S(J_2O_5)+\Delta S=45,9$, откуда, пользуясь энтропией льда, можно получить для $HJO_3(s)$ $S_{298}=\frac{1}{2}(45,9+10,54)=28,2$ э. е. Очевидно, что если вместо энтропии $AgJO_3$ и Ag_2O расчет вести, исходя из энтропии KJO_3 (36,2) и полученного по нему значению составляющей для K_2O (26,5) в соединениях данного типа, то результат должен получиться тождественным. Поэтому, пользуясь энтропией $KBrO_3$ (35,7) и $KClO_3$ (34,2) и принимая для энтропии K_2O ту же составляющую (26,5), можно определить $S(Br_2O_5)+\Delta S=2\cdot S(KBrO_3)-S(K_2O)=71,4-26,5=44,9$ и $S(Cl_2O_5)+\Delta S=2S(KClO_3)-S(K_2O)=68,4-26,5=41,9$. Отсюда, пользуясь той же энтропией льда (10,54), получаем для $HBrO_3(s)$ $S_{298}=\frac{44,9+10,54}{2}=27,7$ э. е. и для $HClO_3(s)$ $S_{298}=\frac{41,9+10,54}{2}=26,2$ э. е.

Двойные соли и кристаллогидраты

Описанный здесь метод расчета энтропии может быть применен и к двойным солям и кристаллогидратам. Так, энтропия $KAl(SO_4)_2$ (48,9) всего на 0,7 э. е. меньше полусуммы энтропий K_2SO_4 (42,0) и $Al_2(SO_4)_3$ (57,2), а энтропии кристаллогидратов солей сравнительно мало разнятся от суммы энтропий безводной соли и льда, причем разность эта оказывается большей для первых молекул гидратной воды и постепенно уменьшается для последующих.

В табл. 5 показана энтропия некоторых кристаллогидратов в сопоставлении с энтропией безводных солей. В столбце 5 приводится разность между ними и в столбце 6 та же разность отнесена к одной молекуле кристаллизационной воды. Как легко видеть, последняя величина во всех случаях значительно ближе к энтропии льда, чем к энтропии жидкой воды. В последних столбцах помещены значения ΔS и $\frac{\Delta S}{n}$, расчитанные, как разность между энтропией кристаллогидрата и суммой энтропий

Таблица 5

Сопоставление энтропии безводных солей и их кристаллогидратов в стандартных условиях

Безводная соль	S_1	Кристаллогидрат	S_2	$S_2 - S_1$	$\frac{S_2 - S_1}{n}$	ΔS ур. (6)	$\frac{\Delta S}{n}$
$Al_2(SO_4)_3$	57,2	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	112,1	54,9	9,2	— 8,3	—1,4
$KAl(SO_4)_2$	48,9	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	164,3	115,4	9,6	—11,1	—0,9
$NH_4Al(SO_4)_2$	51,7	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	166,6	114,9	9,6	—11,6	—1,0
$CaSO_4$	25,5	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (α)	31,2	5,7	11,4	+ 0,9	+1,8
		$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (β)	32,1	6,6	13,2	+ 1,8	+3,6
		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	46,4	20,9	10,5	— 0,2	—0,1
$CdSO_4$	31,3	$CdSO_4 \cdot H_2O$	39,7	8,4	8,4	+ 2,1	+2,1
		$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$	57,5	26,2	9,8	+ 0,9	+0,2
$CuSO_4$	25,3	$CuSO_4 \cdot H_2O$	33,0	7,7	7,7	— 2,8	—2,8
		$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	52,4	27,1	9,0	— 4,5	—1,5
		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	70,2	44,9	9,0	— 7,8	—1,5
Na_2SO_4	35,7	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	140,5	104,8	10,5	— 0,6	—0,1
$MgCl_2$	21,4	$MgCl_2 \cdot H_2O$	32,8	11,4	11,4	+ 0,9	+0,9
		$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	43,0	21,6	10,8	+ 0,5	+0,3
		$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	63,1	41,7	10,4	— 0,5	—0,1
		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	87,5	66,1	11,0	+ 2,9	+0,5

льда и безводной соли по уравнению, которое, (например, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) представляется в виде

$$\Delta S = S\,(MgCl_2 \cdot 6H_2O) - [S(MgCl_2) + 6S(H_2O\ \text{лед})]. \qquad (6)$$

Следует подчеркнуть, что и в этом случае для однотипных соединений (см., например, квасцы) значения ΔS весьма мало разнятся между собой.

Описанные здесь соотношения дают возможность в соответствующих случаях рассчитывать энтропию кристаллогидрата по энтропии безводной соли, или наоборот. Келли и Мур [14] отметили наблюдение, что энтропия кристаллогидратов солей приближенно равна сумме энтропии безводной соли плюс 10,8 n э. е., где n — число молекул воды в кристаллогидрате. Вывод, полученный здесь, в общем близок к этому, однако указание на необходимость учета при этом типа гидрата делает наш вывод потенциально более точным, а введение в качестве составляющей энтропии льда придает ему большую наглядность. Впрочем, применимость описываемого здесь метода практически значительно более ограничена необходимостью большого числа исходных данных.

Выводы

Установлено, что простые методы аддитивного расчета принципиально неприменимы к расчетам энтропии неорганических соединений в целом. Однако путем исключения влияния различия валентных состояний, различия аггрегатного состояния и различия структуры молекул, производя сопоставление в отдельных частных группах соединений, оказывается возможным применение своеобразных аддитивных схем расчета с получением хороших результатов.

В качестве примеров применения этого метода рассчитаны энтропии S_{298} следующих соединений в кристаллическом состоянии в стандартных условиях: ортосиликатов Ca_2SiO_4 (28,0), Sr_2SiO_4 (35,0) и Ba_2SiO_4 (42,6), хромитов $Be(CrO_2)_2$ (22,8), $Ca(CrO_2)_2$ (28,9), $Sr(CrO_2)_2$ (32,4) и $Ba(CrO_2)_2$ (36,2), а также окислов Na_2O (17,3), K_2O (26,5) и Tl_2O (38,5), хлороплати-

ната натрия Na_2PtCl_6 (74,8) и иодноватой кислоты HJO_3 (28,2). Кроме того, для неполученных в свободном состоянии кислот $HClO_3$ (26,2) и $HBrO_3$ (27,7).

Свободная энергия образования из простых веществ ΔF_f в ккал/моль получается отсюда для Na_2O (—89,9), K_2O (—75,7), Tl_2O (—37,3), HJO_3 (—34,5) и Na_2PtCl_6 (—236,4).

По данным для теплоемкости произведен расчет для стандартных условий энтропии S_{298} льда (10,54) и кристаллической HNO_3 (24,4±0,1). Показано, что энтропия кристаллогидратов близка к сумме энтропий безводной соли и льда.

Московский инженерно-строительный институт им. В.В. Куйбышева
Москва

Поступила
26. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим. **20**, 941, 1946; см. также дискуссию, Журн. физ. хим. **21**, 629, 759, 1947.
2. В. А. Киреев, Сборн. работ по физ. химии. стр. 181, 1947.
3. В. А. Киреев, Сборн. работ по физ. химии. стр. 196, 1947.
4. F. K. Kelley, Bureau of Mines, Bulletin 350, Washington, 1935.
5. C. H. Schomate, J. Am. Chem. Soc. **68**, 964, 1946.
6. W. R. Forsythe a. W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc. **64**, 48, 1942.
7. K. K. Kelley, Bureau of Mines, Bulletin 434. Washington, 1941.
8. C. H. Shomate, Ind. Engen. Chem. **36**, 910, 1944.
9. J. McGraw, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3683, 1931.
10. K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc. **61**, 471, 1939.
11. C. H. Shomate, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1634, 1946.
12. H. J. Mac Donald a. H. Seltz, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2405, 1939.
13. C. H. Shomate, J. Am. Chem. Soc. **69**, 312, 1947.
14. K. K. Kelley a. G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2340, 1943.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ

I. ТЕОРИЯ ОБМЕННО-ИОННОЙ ХРОМАТОГРАММЫ

Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон

1. Введение

Хроматографическое разделение ионов на колонках окиси алюминия, оксихинолина и пермутита обусловлено в основном реакцией обмена ионов между адсорбентом и раствором, просачивающимся через колонку. Такую хроматограмму мы называем обменно-ионной; обменно-ионные вещества назовем пермутидами.

При разработке теории обменно-ионной хроматограммы необходимо исходить из уравнения изотермы обменной адсорбции, теоретически обоснованной и экспериментально подтвержденной рядом исследователей [1]. Существует несколько формулировок уравнения изотермы обменной адсорбции, когда обменивающиеся ионы имеют валентность больше единицы [1]. Для обмена только одновалентных ионов все предложенные формулировки уравнения изотермы обменной адсорбции совпадают; уравнение изотермы обмена одновалентных ионов становится идентичным с уравнением Ганса [1]. Поэтому представлялось целесообразным разработать теорию хроматографической обменной адсорбции на примере одновалентных ионов, тем более, что для этого случая математические трудности решения наименьшие и вычислительный аппарат не так громоздок, как для ионов большей валентности.

В настоящей работе разработана приближенная теория динамической обменной адсорбции двух и трех одновалентных ионов; установлены условия образования первичной обменно-ионной хроматограммы, при просачивании раствора двух одновалентных ионов через колонку пермутида, содержащего третий одновалентный ион; проанализированы процессы, протекающие в колонке при промывании первичной хроматограммы чистым растворителем.

В дальнейшем под словом ион всегда подразумевается одновалентный ион, если это специально не оговорено.

2. Уравнение изотермы обмена двух и трех ионов

Обозначим через M_1, M_2 катионы, обменивающиеся между жидкой и твердой фазами, через X анион (катион) пермутида, через Z — анион электролита в растворе.

Обмен двух катионов выражается уравнением:

$$XM_1 + M_2Z \rightleftarrows XM_2 + M_1Z.$$

Аналогично обмен двух анионов Z_1, Z_2 (при катионе M) выразится уравнением:

$$XZ_1 + Z_2M \rightleftarrows XZ_2 + Z_1M.$$

Введем обозначения:

S_1, S_2 — равновесные количества адсорбированных пермутидом ионов M_1, M_2 в мг-экв/г,

C_1, C_2 — равновесные концентрации ионов M_1, M_2 в растворе в мг-экв/см³.

Обмен ионов принят строго эквивалентным; тогда емкость поглощения пермутида S_m в мг-экв/г будет постоянная и равна

$$S_m = S_1 + S_2. \tag{1}$$

Уравнение изотермы обмена двух ионов имеет вид:

$$\frac{S_1}{S_2} = \overset{\circ}{K}_{12} \frac{f_1}{f_2} \frac{C_1}{C_2} = K^0_{12} \frac{C_1}{C_2}, \tag{2}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \overset{\circ}{K}_{21} \frac{f_2}{f_1} \frac{C_2}{C_1} = K^0_{21} \frac{C_2}{C_1}, \tag{3}$$

причем $K_{12}K_{21}=1$. В этих уравнениях K_{12}, K_{21} — константы обмена, f_1, f_2 — коэффициенты активности ионов 1 и 2. Хотя с изменением ионной силы растворов отдельные коэффициенты активности меняются очень сильно [2], отношение их практически не меняется и колеблется около 1: поэтому можно положить, что $f_1=f_2$ (точное равенство, если ионная сила $=0{,}1$, приближенное — при более высоких значениях ионной силы).

Теория обмена трех (и более) ионов была дана одним из нас [3]. Основное положение теории обмена нескольких ионов заключается в гипотезе независимости обмена любой пары катионов от остальных, присутствующих в системе [4]. Для реакций обмена трех ионов

$$XM_1 + (M_2, M_3)Z \rightleftarrows X(M_2, M_3) + M_1Z$$

$$X(M_1\ M_2) + M_3Z \rightleftarrows XM_3 + (M_1, M_2)Z$$

получаем три уравнения:

$$\frac{S_1}{S_2} = \overset{\circ}{K}_{12} \frac{f_1C_1}{f_2C_2} = K_{12} \frac{C_1}{C_2}, \tag{4}$$

$$\frac{S_1}{S_3} = \overset{\circ}{K}_{13} \frac{f_1C_1}{f_2C_3} = K_{13} \frac{C_1}{C_3}, \tag{5}$$

$$\frac{S_3}{S_2} = \overset{\circ}{K}_{32} \frac{f_3C_3}{f_2C_2} = K_{32} \frac{C_3}{C_2}. \tag{6}$$

Из трех уравнений только два являются независимыми, третье вытекает из двух остальных. Если считать независимым уравнения (4) и (5), то уравнение (6) получается делением (4) на (5), откуда

$$K_{32} = \frac{K_{12}}{K_{13}}, \tag{7}$$

или $K_{12}K_{23}K_{31}=1$. Приведенная схема обмена трех ионов приводит к выводу, что константы обмена K_{12}, K_{13} и K_{23} при обмене трех ионов должны иметь те же численные значения, что и соответствующие константы при обмене только двух ионов.

3. Предварительные соображения об образовании обменно-ионной колонки

Известно, что при обмене ионов наблюдаются различия в адсорбируемости их или в интенсивности обмена. Количественно интенсивность об-

мена ионов определяется численным значением констант обмена K уравнения изотермы обменной адсорбции. Предварительные соображения качественного характера об образовании обменно-ионных хроматограмм можно получить, задавая порядок величины константам обмена. Этим путем можно охарактеризовать два предельных случая: образование хроматограммы и образование смешанной зоны, не прибегая к точному решению соответствующих уравнений.

Взята цилиндрическая колонка твердого пермутида XM_1 с площадью фильтрации A. В колонку сверху введено iv см³ раствора двух солей M_2Z и M_3Z; концентрации ионов M_2 и M_3 в исходном растворе одинаковы: $C_2^0 = C_3^0$. Длина слоя пермутида, впитавшего iv см³ раствора, равняется h см. Объем Ah см³ мы назовем работающим слоем колонки. Адсорбированные количества ионов в равновесных системах обозначены через S_1, S_2, S_3, концентрации ионов в равновесных растворах, находящихся в порах адсорбента черех C_1, C_2, C_3.

Тогда в любом бесконечно малом слое колонки, между любыми двумя ионами устанавливается равновесие, подчиняющееся уравнениям (4—6). Положим, что:

$$K_{12} \ll 1, \quad K_{13} \cong 1; \tag{8}$$

тогда в соответствии с (7) имеем:

$$K_{32} \ll 1. \tag{9}$$

Принятые условия обозначают, что ион 2 очень сильно адсорбируется по сравнению с ионами 3 и 1, и далее, что ионы 1 и 3 имеют примерно одинаковую адсорбируемость.

При пропускании через колонку раствора ион M_1 вытесняется из пермутида обоими ионами M_2 и M_3. Раствор будет обогащаться M_1Z и спускаться вниз по колонке. Благодаря сильной адсорбируемости иона M_2 по сравнению с ионом M_3, в верхних слоях колонки ион M_3 также будет замещаться ионами M_2. В бесконечно малом слое Adh, пограничном с вводимым раствором, ионы M_1 будут нацело вытеснены из пермутида совокупным действием ионов M_2 и M_3. В порах этого слоя будет находиться неизмененный исходный раствор, т. е. в этом слое $C_2 = C_3 = C_2^0 = C_3^0$. Из уравнений (6) и (9) находим, что в этом слое $S_2 \gg S_3$. Если продвигаться от пограничного слоя вниз по колонке, то S_2 будет спадать медленно и затем в средней части резко упадет до нуля. Аналогично этому C_2 будет изменяться от C_2^0 до 0. Так образуется первая зона, состоящая главным образом из XM_2 с небольшой примесью XM_3 и совершенно свободная от XM_1.

С верхних слоев колонки, вслед за раствором, обогащенным M_1Z, поступает раствор, обогащенный M_3Z, по сравнению с M_2Z, что приводит к значительному вытеснению иона M_1 из пермутида в средних слоях колонки. При движении сверху вниз концентрация иона M_3 в растворе C_3 изменяется от C_3^0 и выше, достигает максимума и затем спадает до нуля. Величина S_3 изменяется от очень небольших значений вверху колонки, резко возрастает в слое, где S_2 падает, достигает максимума в средних слоях колонки и затем спадает (но не до нуля). Образуется вторая зона, состоящая из XM_3, с примесью XM_1. Между первой и второй зонами возникает узкая смешанная (переходная) зона, состоящая из XM_2 и XM_3.

В нижние слои колонки поступает раствор, не содержащий иона M_2 и сильно обедненный ионом M_3, адсорбированным средними слоями пермутида. Поэтому на нижней границе работающего слоя с сухим пермутидом имеем $S_2 = 0$, $S_3 \cong 0$ и $S_1 \simeq S_m$. В бесконечно малом слое Adh на этой границе равновесный раствор содержит только соль M_3Z. По мере движения от этой границы снизу верх по колонке увеличивается C_2. Теперь нетрудно понять, почему величина S_3 обязательно должна проходить через

максимум. Вверху работающего слоя $S_3 \cong 0$, внизу — $S_3 = 0$, следовательно, S_3-кривая должна иметь максимум где-то посередине колонки.

Резюмируя, мы можем сказать, что обменно-ионная хроматограмма образуется тогда, когда один из двух ионов, находящихся в растворе, очень сильно адсорбируется по сравнению как с другим ионом раствора, так и с ионом, первоначально находившимся в пермутиде. Адсорбируемости же этих двух ионов не должны сильно отличаться друг от друга.

На рис. 1 графически представлены данные Майерса, Иестеса и Уркварта [5] по динамической обменной адсорбции ионов SO_4^{-2} и Cl^- на алкиленполиаминной смоле, протекающей по схеме:

$$XOH + ZH \rightleftarrows XZ + H_2O.$$

При пропускании смеси серной и соляной кислот через колонку из смолы, образуется хроматограмма. Окраска зон указана на рис. 1 сверху; волнистой линией показана переходная окраска. Количество адсорбированного иона хлора проходит через отчетливый максимум.

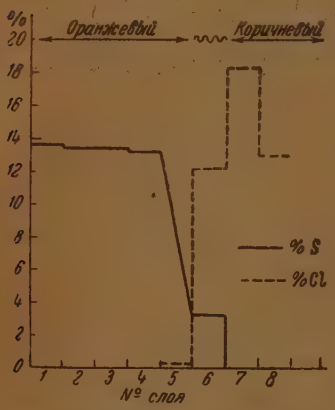


Рис. 1. Хроматограмма SO_4^{-2} и Cl^- на алкиленполиаминной смоле

Таким образом, даже соображения качественного порядка могут быть подтверждены имеющимися в литературе данными.

Если ионы M_2 и M_3 имеют примерно одинаковую адсорбируемость, т. е. $K_{23} \cong 1$, $K_{12} \cong K_{13}$, причем $K_{12} < 1$ и, соответственно, $K_{13} < 1$, то верхние слои колонки представляют смешанную зону XM_2, XM_3 без примеси XM_1. В порах верхних слоев находится равновесный раствор M_2Z и M_3Z. В средних слоях смешанная зона состоит из XM_2, XM_3, XM_1 с увеличивающимся, по мере движения вниз, содержанием XM_1. Параллельно изменяется и состав равновесных растворов. Нижние слои колонки будут состоять практически целиком из XM_1. В порах этих слоев будет находиться раствор M_1Z, практически свободный от примеси M_2Z и M_3Z.

Наконец, совершенно очевидно, что если все три иона имеют примерно одинаковые константы обмена $K_{12} \cong K_{13} \cong K_{23}$, то хроматографического разделения их не произойдет: образуется одна смешанная зона.

Можно полагать, что в случае образования нескольких зон адсорбированных ионов M_2, M_3, M_4 и т. д., это связано с резкими различиями в константах обмена их. Зоны адсорбированных ионов будут располагаться в колонке в порядке увеличения констант адсорбции $K_{12} < K_{13} < K_{14} \ldots$

4. Схема приближенного расчета обменно-ионной хроматограммы

Точный расчет обменно-ионной колонки основан на составлении дифференциального уравнения динамики сорбции и его интегрирования. Из-за больших математических трудностей * пришлось отказаться от этого пути и ограничиться приближенным расчетом, схема которого заключается в следующем.

* Даже для динамической сорбции одного газа нет полного строго математического решения задачи; ср. Л. В. Радушкевич [6].

Колонка характеризуется следующими параметрами:

A см² — площадь фильтрации,

h см — длина колонки,

g г — вес пермутида в объеме Ah см³,

$\delta \frac{г}{см^3}$ — удельный вес пермутида,

$W \frac{г}{см^3}$ — насыпной вес пермутида,

$\Delta \frac{см^3}{г}$ — удельная пористость пермутида, т. е. объем пор в см³ на 1 г пермутида.

Основная предпосылка расчета заключается в том, что обменное равновесие в колонке устанавливается практически моментально.

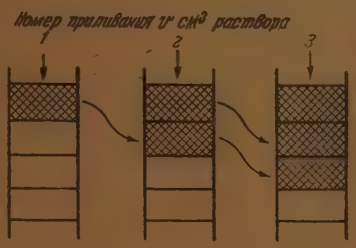


Рис. 2. Схема расчета первичной обменно-ионной хроматограммы

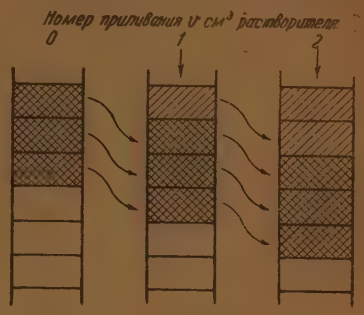


Рис. 3. Схема расчета промытой обменно-ионной хроматограммы без получения фильтрата

Колонка разбивается на i элементарных (конечных) слоев. Объем пор в элементарном слое v см³ определится очевидным уравнением:

$$v = \Delta g = g\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{\delta}\right) = \frac{Ah}{i} - \frac{g}{\delta}. \qquad (10)$$

На рис. 2 представлена схема расчета первичной обменно-ионной хроматограммы. Объем раствора v см³ вводим в 1-й элементарный слой и рассчитываем значение адсорбированных количеств ионов и их концентрации в равновесной системе. 1-й равновесный раствор переводим во 2-й элементарный слой; в поры 1-го элементарного слоя вводим вновь v см³ исходного раствора. В 1-м и 2-м элементарном слоях рассчитываем равновесные значения S и C для всех ионов, и т. д.

На рис. 3 представлена схема расчета промытой хроматограммы, без получения фильтрата. Равновесные растворы объемом v первичной хроматограммы перемещаются на один элементарный слой вниз; производится расчет равновесных значений S и C. В поры 1-го элементарного слоя вводим v см³ чистого растворителя; адсорбированные количества ионов в 1-м элементарном слое теперь зафиксированы и остаются неизменными при дальнейшем промывании хроматограммы. Вновь перемещаем все равновесные растворы на 1 элементарный слой вниз и производим расчет. Из пор 1-го слоя переводим чистый растворитель в поры 2-го слоя, а в 1-й слой вводим новую порцию чистого растворителя; теперь зафиксированы адсорбированные количества и во 2-м слое. Далее операция повторяется аналогично.

На рис. 4 представлена схема расчета промытой хроматограммы с получением фильтрата. Она совершенно аналогична предыдущей. При заполнении 1-го слоя чистым растворителем равновесный раствор последнего слоя представляет 1-ю порцию фильтрата; при заполнении 1-го и 2-го слоя равновесный раствор последнего слоя представляет 2-ю порцию фильтрата и т. д.

Для получения надежных результатов примененным нами методом конечных разностей необходимо взять только достаточное количество слоев. Предварительные расчеты показали, что число слоев равное 8—10 достаточно для получения отчетливых результатов. Мы взяли $i=9$ для того, чтобы иметь данные о равновесных значениях S и C в среднем слое колонки.

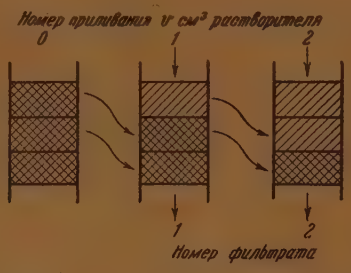


Рис. 4. Схема расчета промытой обменно-ионной хроматограммы с получением фильтрата

Схема расчета первичной обменно-ионной хроматограммы и операции промывания ее чистым растворителем (без получения фильтрата и с получением такового) представлена в табл. 1.

Обозначения: i — номер элементарного слоя, j — номер порции прибавляемого раствора для X и номер порции прибавляемого чистого растворителя для Y. Величины ${}_jX_j$ и ${}_jY_j$ представляют вычисляемые равновесные значения адсорбированных количеств или концентраций; понятно, что ${}_9X_i={}_0Y_i$.

Расчет первичной обменно-ионной хроматограммы заканчивается получением величин ${}_9X_i$. Расчет хроматограммы, полученной промыванием ее равным объемом растворителя без получения фильтрата, заканчивается получением величин ${}_{i-1}Y_i$ и ${}_9Y_i$, где $i=10—18$ (последняя колонка). Величины ${}_{i-1}Y_i$ представляют фиксированные адсорбированные количества ионов в верхних 9 слоях, в порах которых находится чистый растворитель; в порах слоев 10—18 находятся равновесные растворы. Расчет этой же хроматограммы, но с получением фильтрата заканчивается вычислением значений ${}_{i-1}Y_i$ и ${}_jY_9$, где $j=0,1,\ldots 8$; величины ${}_{i-1}Y_i$ представляют зафиксированные адсорбированные количества ионов, а ${}_jY_9$ — концентрации ионов в фильтратах.

Если представить графически $x=f(i)$, или $y=f(i)$, то получим ступенчатую линию, подобную представленной на рис. 1. Для получения непрерывной кривой, например, для первичной хроматограммы, мы проводили ее через середину каждого слоя так, чтобы:

$$\frac{h}{9}\sum_{i=1}^{i=9} {}_9X_i=\int_0^h x\,dh.$$

Полученная таким образом кривая не может сильно отличаться от кривой, которая могла бы быть найдена интегрированием соответствую-

Таблица 1

i \ j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	1^X1	2^X1	3^X1	4^X1	5^X1	6^X1	7^X1	8^X1	9^X1	0^Y1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0^Y1
2	—	2^X2	3^X2	4^X2	5^X2	6^X2	7^X2	8^X2	9^X2	0^Y2	1^Y2	—	—	—	—	—	—	—	—	1^Y2
3	—	—	3^X3	4^X3	5^X3	6^X3	7^X3	8^X3	9^X3	0^Y3	1^Y3	2^Y3	—	—	—	—	—	—	—	2^Y3
4	—	—	—	4^X4	5^X4	6^X4	7^X4	8^X4	9^X4	0^Y4	1^Y4	2^Y4	3^Y4	—	—	—	—	—	—	3^Y4
5	—	—	—	—	5^X5	6^X5	7^X5	8^X5	9^X5	0^Y5	1^Y5	2^Y5	3^Y5	4^Y5	—	—	—	—	—	4^Y5
6	—	—	—	—	—	6^X6	7^X6	8^X6	9^X6	0^Y6	1^Y6	2^Y6	3^Y6	4^Y6	5^Y6	—	—	—	—	5^Y6
7	—	—	—	—	—	—	7^X7	8^X7	9^X7	0^Y7	1^Y7	2^Y7	3^Y7	4^Y7	5^Y7	6^Y7	—	—	—	6^Y7
8	—	—	—	—	—	—	—	8^X8	9^X8	0^Y8	1^Y8	2^Y8	3^Y8	4^Y8	5^Y8	6^Y8	7^Y8	—	—	7^Y8
9	—	—	—	—	—	—	—	—	9^X9	0^Y9	1^Y9	2^Y9	3^Y9	4^Y9	5^Y9	6^Y9	7^Y9	8^Y9	—	8^Y9
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1^Y10	2^Y10	3^Y10	4^Y10	5^Y10	6^Y10	7^Y10	8^Y10	9^Y10	9^Y10
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2^Y11	3^Y11	4^Y11	5^Y11	6^Y11	7^Y11	8^Y11	9^Y11	9^Y11
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3^Y12	4^Y12	5^Y12	6^Y12	7^Y12	8^Y12	9^Y12	9^Y12
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4^Y13	5^Y13	6^Y13	7^Y13	8^Y13	9^Y13	9^Y13
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5^Y14	6^Y14	7^Y14	8^Y14	9^Y14	9^Y14
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6^Y15	7^Y15	8^Y15	9^Y15	9^Y15
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7^Y16	8^Y16	9^Y16	9^Y16
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8^Y17	9^Y17	9^Y17
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9^Y18	9^Y18

щего дифференциального уравнения. В данной работе приводятся только конечные численные результаты произведенных расчетов в графическом представлении.

Переходим к рассмотрению отдельных систем, которое по необходимости будет очень сжатым.

5. Обозначения

Принятые в этой работе обозначения:

S^0_1, S^0_2, S^0_3 — первоначальные количества ионов M_1, M_2, M_3 в пермутиде (мг-экв/г);

S_1, S_2, S_3 — равновесные количества ионов в пермутиде (мг-экв/г);

C_1^0, C^0_2, C_3^0 — первоначальные концентрации ионов в исходном растворе (мг-экв/см³);

C_1, C_2, C_3 — равновесные концентрации ионов (мг-экв/см³);

S_m — емкость поглощения пермутида (мг-экв/г);

S_p — приращение адсорбированного количества иона при переходе от исходной системы к равновесной (мг-экв/г);

V — объем пор элементарного слоя пермутида (см³);

g — вес элементарного слоя пермутида (г);

Δ — удельная пористость пермутида (см³/г) $= \frac{v}{g}$.

В силу эквивалентности обмена всегда:

$$S_1^0 + S_2^0 + S_3^0 = S_1 + S_2 + S_3 = S_m = \text{const};$$

$$C_1^0 + C_1^0 + C_3^0 = C_1 + C_2 + C_3 = \sum C^0 = \sum C = \text{const}. \qquad (11)$$

Вводим еще выражение $\gamma = \frac{\sum C^0}{S_m} \ \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$;

Безразмерное выражение:

$$\Delta\gamma = \frac{v}{g} \cdot \frac{\sum C^0}{S_m} \qquad (12)$$

мы называем ионным отношением.

Далее, для данного иона:

$a^0 = S^0/S_m$ — первоначальная адсорбционная доля иона;

$a = S/S_m$ — равновесная адсорбционная доля иона;

$m^0 = C^0/\Sigma C^0$ — первоначальная эквивалентная доля иона в растворе;

$m = C/\Sigma C$ — равновесная эквивалентная доля иона в растворе;

$d = S_p/S_m$ — приращение адсорбционой доли иона при переходе от исходной системы к равновесной.

Значения для исходных раствора и пермутида обозначены через m^{0*} и a^{0*}. Режим работы колонки значительно изменяется в зависимости от значений $\Delta\gamma$. Соответственно этому имеем три вида обменно-ионных колонок:

изоионная колонка, $\Delta\gamma = 1$
гиперионные колонки, $\Delta\gamma < 1$
гипоионные колонки, $\Delta\gamma > 1$.

Мы рассматриваем здесь только изоионные колонки.

6. Расчетная формула для системы XM_1, $XM_2 + M_1Z$, M_2Z

Вычисляем приращение адсорбционной доли 2-го иона:

$$d_2 = a_2 - a_2^0.$$

Уравнение (2) перепишем так:

$$\frac{a_1}{a_2}=K_{12}\frac{m_1}{m_2}. \tag{13}$$

Далее:

$$a_1=1-a_2^0-d_2;\quad a_2=a_2^0+d_2, \tag{14}$$

$$m_1=m_1^0+\frac{d_2}{\Delta\gamma};\quad m_2=m_2^0-\frac{d_2}{\Delta\gamma}. \tag{15}$$

Уравнение (13) принимает вид:

$$\frac{1-a_2^0-d_2}{a_2^0+d_2}=K_{12}\frac{\Delta\gamma m_1^0+d_2}{\Delta\gamma m_2^0-d_2}. \tag{16}$$

Решения этого уравнения для d_2 будет:

$$a_2=\frac{\Delta\gamma\left(m_2^0-a_2^0\right)}{1+\Delta\gamma} \tag{17}$$

для $K_{12}=1$ и:

$$d_2=-\left[\frac{1+\Delta\gamma\left(m_2^0+K_{12}m_1^0\right)}{2\left(K_{12}-1\right)}+\frac{a_2^0}{2}\right]\pm$$

$$\pm\sqrt{\left[\frac{1+\Delta\gamma\left(m_2^0+K_{12}m_1^0\right)}{2(K_{12}-1)}+\frac{a_2^0}{2}\right]^2+\frac{\Delta\gamma}{K_{12}-1}\left[m_2^0-a_2^0\left(m_2^0+K_{12}\cdot m^0{}_1\right)\right]} \tag{18}$$

для $K_{12}\neq 1$; перед корнем знак $+$, если $K_{12}>1$, и знак $-$, если $K_{12}<1$.

Итак, приращение адсорбционной доли 2-го иона есть функция четырех параметров:

$$d_2=f\left(K_{12},\ \Delta\gamma,\ m_2^0,\ a_2^0\right).$$

Самое любопытное заключается в том, что в уравнение изотермы удельная пористость Δ см³/г и коэффициент γ г/см³ всегда входят в форме ионного отношени $\Delta\gamma$, представляющего безразмерную величину. Ионное отношение $\Delta\gamma$ показывает соотношение между абсолютным количеством ионов в объеме v см³ раствора и абсолютным количеством ионов в навеске gг пермутида. Задавая начальные значения K_{12}, $\Delta\gamma$, $m^0{}_2$, $a^0{}_2$, с помощью уравнений 17, 18, 14 и 15 можно рассчитать обменно-ионную колонку по схеме, данной в табл. 1.

7. Расчетная формула для системы XM_1, XM_2, XM_3+M_1Z, M_2Z, M_3Z

Вычисляем приращение адсорбционных долей 2 и 3 ионов:

$$d_2=a_2-a_2^0,$$

$$d_3=a_3-a_3^0.$$

Уравнения (4) и (5) принимают вид:

$$\frac{a_1}{a_2}=K_{12}\frac{m_1}{m_2}, \tag{19}$$

$$\frac{a_1}{a_3}=K_{13}\frac{m_1}{m_3}. \tag{20}$$

Далее,

$$a_1=1-a_2-a_3^0-d_2-d_3, \tag{21a}$$

$$a_2=a_2^0+d_2, \tag{21b}$$

$$a_3=a_3^0+d_3, \tag{21c}$$

$$m_1=m_1^0+\frac{d_2+d_3}{\Delta\gamma}. \tag{22a}$$

$$m_2=m_2^0-\frac{d_2}{\Delta\gamma}, \tag{22b}$$

$$m_3=m_3^0-\frac{d_3}{\Delta\gamma}. \tag{22c}$$

Уравнения (19) и (20) принимают вид:

$$\frac{1-a_2^0-a_3^0-d_2-d_3}{a_2^0+d_2}=K_{12}\frac{\Delta\gamma m_1^0+d_2+d_3}{\Delta\gamma m_2^0-d_2}, \tag{23}$$

$$\frac{1-a_2^0-a_3^0-d_2-d_3}{a_3^0+d_3}=K_{13}\frac{\Delta\gamma m_1^0+d_2+d_3}{\Delta\gamma m_3^0-d_3}. \tag{24}$$

Совместное решение этих уравнений дает d_2 и d_3. В общем виде, когда $K_{12}\neq 1$ и $K_{13}\neq 1$, получается кубическое уравнение; из-за громоздкости это решение невозможно здесь привести.

Для частного случая, когда $K_{12}=1$ и $K_{13}=1$, получим:

$$d_2=\frac{\Delta\gamma\left(m_2^0-a_2^0\right)}{}, \tag{25}$$

$$d_3=\frac{\Delta\gamma\left(m_3^0-a_3^0\right)}{1+\Delta\gamma}. \tag{26}$$

Для другого частного случая, когда $K_{12}\neq 1$ и $K_{13}=1$, из уравнения (24) находим:

$$d_3=\frac{\Delta\gamma\left(a_1^0m_3^0-a_3^0m_1^0\right)-\left(\Delta\gamma m_3^0+a_3^0\right)d_2}{\Delta\gamma\left(m_1^0+m_3^0\right)+a_1^0+a_3^0}. \tag{27}$$

Подставляя это значение d_3 в уравнение (23) и решая полученное квадратное уравнение, находим значение d_2:

$$d_2=-\left\{\frac{1+\Delta\gamma\left[m_2^0+K_{12}\left(m_1^0+m_3^0\right)\right]}{2(K_{12}-1)}+\frac{a_2^0}{2}\right\}\pm$$

$$\pm\sqrt{\left\{\frac{1+\Delta\gamma\left[m_2^0+K_{12}\left(m_1^0+m_3^0\right)\right]}{2\left(K_{12}-1\right)}+\frac{a_2^0}{2}\right\}^2+}$$

$$+\frac{\Delta\gamma}{K_{12}-1}\left\{m_2^0-a_2^0\left[m_2^0+K_{12}\left(m_1^0+m_2^0\right)\right]\right\}. \tag{28}$$

Перед корнем стоит знак $+$, если $K_{12}>1$ и $-$, если $K_{12}<1$. В данном случае приращение адсорбционнной доли 2-го иона будет функцией четырех параметров:

$$d_2=f(K_{12}, \Delta\gamma, m_2^0, a_2^0).$$

Сначала при заданных начальных значениях этих параметров вычисляется d_2 по уравнению (28), затем, зная d_2, вычисляется d_3 по уравнению (27) и далее все равновесные значения a и m для трех ионов по уравнениям (21) и (22).

Описание обменно-ионных хроматограмм дано во втором сообщении.

Московский технический институт рыбной промышленности и хозяйства им. А. И. Микояна
Москва

Поступила
18. XI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, К учению об адсорбции, 1913, Москва R. Gans, Zb. Min., Geol. u. Paleont., **22—23**, 699, 728, 1913; V. Rothmund u. G. Kornfeld, Zschr. anorg. u. allg. Chem. **103**, 129, 1918; **108**, 215, 1919; С. М. Липатов, ЖРФ-ХО, ч. хим., 58, 983, 1926; N. D. Prjanischnikow u. E. K. Lukownikow, Zschr. Pflanz., Düng. u. Boden. **A**, **10**, 232, 1927; H. W. Kerr, Journ. Amer. Soc. Agr. **20**, 309, 1928; Soil Sci. **26**, 385, 1928; A. P. Vanselow, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1307, 1932; Soil Sci. **33**, 95, 1932; Е. Н. Гапон, Химизация соц. земледелия, **11—12**, 18, 1932; ЖОХ, **3**, 144, 660, 1933; Почвоведение, **29**, 190, 1934; Б. П. Никольский, Журн. физ. хим. **5**, 266, 1934; Почвоведение, **29**, 180, 1934.
2. Г. Н. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, 297, 1936.
3. Е. Н. Гапон, ЖОХ, **3**, 667, 1933.
4. Е. Н. Гапон, ЖОХ, **3**, 667, 1933; сб. «Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия», стр. 35, 1937, изд. ВАСХНИЛ.
5. R. J. Myers, J. W. Eastes a. D. Urquhart, Ind. Ing. Chem., **33**, 1270, 1941.
6. Л. В. Радушкевич, ДАН **57**, 491, 1947.

О ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И О МЕТОДИКЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ИОНОВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ СОЛЬ

Я. И. Гохштейн

Онзагер и Фюос [1] в работе, посвященной необратимым процессам в растворах электролитов, вывели уравнение диффузии, которое учитывает влияние электрофоретических сил на процесс диффузии. При помощи выведенной ими формулы они вычислили коэффициенты диффузии для различных концентраций хлористого калия и хлористого натрия и сравнили их с экспериментальными данными Клэка.

Результаты вычисления показали, что формула Онзагера — Фюоса дает для NaCl и KCl качественно правильный ход кривой коэффициента диффузии в зависимости от концентрации. Однако теоретические значения $D_{соль}$ не совпадали с наблюденными (экспериментальные даные Клэка относятся к 18° С). В 1937 г. Гордон [2] предложил полуэмпирическую формулу диффузии электролитов, которая имеет следующий вид для электролита 1—1-валентности:

$$D_c = 2000\,RT\left[1{,}074\cdot 10^{-20}\left(\frac{\lambda_K^0\lambda_A^0}{\lambda_c^0}\right)\frac{v}{n_1\cdot\bar{v}_1}\,\frac{\eta_0}{\eta}\right]\left(1 + C\,\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial C}\right) \qquad (1)$$

где v — объем раствора, $\bar{v}$ — парциальный объем воды в растворе, n_1 — моли воды в растворе, η_0 и η — вязкости растворителя и раствора соответственно, λ^0_K и λ^0_A — подвижности ионов при бесконечном разбавлении, $\gamma_\pm$ — коэффициент активности соли и C — концентрация соли в молях на литр.

Для проверки своего уравнения Гордон поставил методом пористой перегородки [3] ряд опытов по определению коэффициентов диффузии хлористого калия, хлористого натрия и азотнокислого калия в зависимости от концентрации.

Он получил хорошее согласование наблюденных значений $D_{соль}$ с вычисленными по его уравнению. Однако для электролитов более высокой валентности его формула оказалась неправильной [4] (например, для хлористого кальция). В связи с работой Гордона интересно отметить статью Винограда и Мак Бена [5], посвященную диффузии электролитов и ионов в их смеси. Ими также было предпринято определение коэффициентов диффузии различных солей методом пористой перегородки.

При сравнении этих двух работ нетрудно заметить расхождение между данными Гордона и Винограда — Мак Бена, несмотря на то, что указанные авторы пользовались одним и тем же методом для определения коэффициентов диффузии KCl и эксперимент проводили при одной и той же температуре —25° С. Для 0,1 N раствора хлористого калия разница между данными Гордона и Винограда — Мак Бена составляет около 4%.

Результаты опытов над одним и тем же раствором, показывают, что утверждение Мак Бена о большой точности метода пористой перегородки не соответствует действительности.

Как известно, последний основан на диффузии в каналах неправильной формы. Точные же измерения диффузии в абсолютных величинах всег-

да производятся в сосудах правильной формы — цилиндрической или призматической.

В таких сосудах концентрация одинакова во всех точках каждой горизонтальной плоскости, диффузия происходит строго снизу вверх, и если температура равномерна, то движение системы управляется одним лишь коэффициентом диффузии.

Но для канала неправильной формы картина будет другой, так как диффузия уже не является единственным действующим фактором. Скорость диффузии в этом случае будет зависеть от соотношения между коэффициентом диффузии соли, вязкостью и плотностью раствора.

Метод пористой перегородки допускает только путь сравнения: определяют при помощи одного и того же прибора диффузию испытуемого раствора и диффузию раствора с известными свойствами (например, KCl). Допускают, что продиффундировавшие количества вещества пропорциональны коэффициентам диффузии.

Однако, вследствие неправильной формы пор, усложняющих картину диффузии, такое предположение нельзя считать справедливым, так как коэффициент диффузии не является единственным фактором, влияющим на процесс.

Учесть влияние формы канала на диффузию очень трудно. Поэтому для совершенно неправильных каналов, вроде тех, которые существуют в пористой массе, ошибки для разных электролитов могут быть значительными.

В 1946 г. появилась работа Давтяна [6], посвященная диффузии электролитов. Следуя теории Нернста и заменив градиент осмотического давления градиентом химического потенциала, автор указанной статьи получил уравнение диффузии реальных растворов электролитов.

Для проверки своей формулы Давтян воспользовался также экспериментальными данными Клэка и на основании своих расчетов пришел к выводу, что данные, вычисленные при помощи его уравнения, значительно лучше совпадают с экспериментальными данными, чем вычисленные по формуле Онзагера — Фюоса. Ниже будет показано, что утверждение Давтяна верно только для электролита 1—1-валентности.

В связи с тем, что в литературе очень мало данных о диффузии электролитов более высокой валентности, мы поставили ряд опытов по определению коэффициентов диффузии некоторых солей. Наша экспериментальная работа также преследует цель определения соотношения между коэффициентами диффузии соли и коэффициентами диффузии ионов, составляющих соль, проверки пригодности формулы Онзагера — Фюоса и уравнения Давтяна для вычисления коэффициентов диффузии соли.

Знание соотношения между $D_{соль}$ и коэффициентами диффузии ионов, составляющих соль, дает возможность вычислить $D_{ион}$. Знание коэффициента диффузии иона создает условия для изучения структуры ионов, восстанавливающихся на капельном ртутном катоде, что представляет большой интерес для полярографического метода.

Проведенные за последние десять лет исследования показали, что заряды более 30 анионов, восстанавливающихся на капельном ртутном катоде, до сих пор неизвестны (ионы титана, ванадия, мышьяка, сурьмы, висмута, хрома, молибдена, вольфрама, селена, теллура и т д.).

Известно, что с помощью уравнения Ильковича [7] можно определить число электронов, участвующих в реакции восстановления одного грамм-эквивалента иона, если известен коэффициент диффузии иона.

$$i_д = 605\, Z D^{1/2}\, c m^{2/3} t^{1/6}, \qquad (2)$$

где m — количество ртути, вытекающей из капилляра в 1 сек, t — период капания ртути, Z — число электронов, участвующих в реакции восстановления одного грамм-эквивалента иона, C — концентрация в мил-

лимолях на литр, D — коэффициент диффузии иона и i — диффузионный ток.

Из этого уравнения следует, что константа диффузионного тока

$$K=\frac{i_д}{C}=605ZD^{1/2}m^{3/2}\cdot t^{1/2}. \quad (3)$$

Естественно, что эта зависимость верна только в том случае, когда $i_д$ — прямо пропорционально концентрации.

Так как K, m и t находят экспериментальным путем, то, зная $D_{ион}$, легко вычислить Z. Кроме того, знание коэффициента диффузии иона создает возможность изучения процессов, связанных со смещением потенциалов полуволн ионов при прибавлении комплексообразователя, ступенчатого восстановления ионов и т. д.

Изучение изменения коэффициента диффузии соли в зависимости от концентрации требует подбора безукоризненной методики для определения $D_{соль}$. Для этой цели можно было бы воспользоваться электрометрическим методом [8]. Однако исследования Зайтца [9] показали, что применение электрометрического способа затруднительно вследствие того, что безусловным требованием является полная идентичность обоих электродов. Достигнуть идентичности почти невозможно даже при их приготовлении, наконец, она может быть нарушена уже самым прохождением тока (Ag, Ni, Sn).

Очень тщательное исследование, произведенное Зайтцем, показало, что нельзя делать выводов из опытов, не учитывая поляризации электродов, что отнимает всякую уверенность в результатах. Наконец, этот способ применим только к таким солям тяжелых металлов, которые дают неполяризуемые электроды.

Мы остановились на оптических методах измерения диффузии, так как они имеют преимущество перед аналитическими методами.

Последние имеют тот недостаток, что опыт прерывается при первом же измерении (способы Эгольма [10], Когэна и Брюнса [11] в то время, как оптические методы измерения дают возможность следить за ходом диффузии и получать ряд значений коэффициентов диффузии для различного времени.

Для определения коэффициента диффузии соли нами сконструирован и построен микродиффузиометр, основанный на явлении полного внутреннего отражения (видоизмененный метод Фюрта и Цубера [12] и прибор Ламма [13].

Микродиффузиометр, основанный на явлении полного внутреннего отражения, дает возможность определять коэффициенты диффузии соли очень быстро с точностью до 3—5%, метод Ламма требует значительно больше времени для эксперимента, но он более удобен для измерения $D_{соль}$ в присутствии посторонней соли при наличии достаточной разницы между показателями преломления раствора и растворителя. Его точность около 2% ± 12%.

При помощи микродиффузиометра и прибора Ламма можно определить коэффициенты диффузии соли для концентраций не ниже 0,1 N. Для того чтобы иметь возможность определить $D_{соль}$ в растворах ниже 0,1 N мы сконструировали микродиффузиометр, основанный на френелевской диффракции света [14] (описание прибора будет дано в отдельной статье).

Произведенные опыты показали, что этот прибор позволяет производить определения коэффициентов диффузии соли в разбавленных растворах с точностью около ± 1%.

Пользуясь тремя оптическими методами, мы поставили ряд опытов по измерению диффузии в водных растворах электролитов 1—1- и 2—1-валентности.

С целью проверки пригодности уравнения Онзагера и Фюоса для наших измерений, а также уравнения Давтяна, мы поставили опыты по определению коэффициента диффузии соли для различных концентраций хлористого калия, уксуснокислого таллия, иодата калия, хлористого бария, хлористого кальция и хлористого кадмия.

Указанные соли были предварительно подвергнуты многократной кристаллизации. Измерения диффузии проводили при 25° С. Расчет коэффициента диффузии соли производили по следующим ниже формулам.

В случае применения микродиффузиометра, основанного на явлении полного внутреннего отражения,

$$X^2=4Dt\left[\Psi^x\left(1-\frac{2}{V}\right)\right]^2, \quad (4)$$

где X — диффузионный путь, t — время диффузии в сек, D — коэффициент диффузии, Ψ^x — функция перестановки интеграла Крампа и V — величина, указывающая разбавление раствора.

Значения Ψ находили по таблицам специальных функций (см. Я. Н. Шпильрейн, Таблица специальных функций, ч. 1, 1933).

В случае применения прибора Ламма—по уравнению, приведенному в статье Гатовской и Пасынского [13].

В случае применения микродиффузиометра, основанного на френелевской диффракции света,

$$D_c = \frac{N^2}{4\Pi} \frac{(\delta_2 - \delta_1)(\delta_2 + \delta_1)}{\Delta t}, \tag{5}$$

где N — число пятен на фотопластинке, δ — расстояния между пятнами, Δt — промежуток времени в секундах между двумя опытами и $\Pi = 3{,}14$.

1. Диффузия электролита 1—1-валентности

Определив изменение коэффициента диффузии хлористого калия с концентрацией на трех приборах, мы сравнили наблюденные значения с вычисленными по формуле Онзагера — Фюоса и уравнению Давтяна. (Наши данные представляют средние значения коэффициентов диффузии соли, полученных при помощи вышеуказанных трех методов.)

Вычисленные значения и экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в области разбавленного и умеренно разбавленного раствора значения коэффициентов диффузии хлористого калия, вычисленные по двум вышеупомянуытм формулам, очень близки. Во всяком случае в растворах до 0,1 N отклонения теоретических значений от наблюденных не превышают ошибки опыта.

Таблица 1

Изменение коэффициента диффузии хлористого калия в зависимости от концентрации при 25° С

г.-экв. на 1 литр	Найдено $D \cdot 10^5$ см²/сек.	Вычислено $D \cdot 10^5$ см²/сек. по ур-нию Онзагера — Фюоса	Вычислено $D \cdot 10^5$ см²/сек. по ур-нию Давтяна	Разница между эксп. и вычисленными данными	
				По Онзагеру и Фюосу	по ур-нию Давтяна
0,001	—	1,96	1,96	—	—
0,002	—	1,95	1,94	—	—
0,005	1,92	1,93	1,92	—0,52	0
0,01	1,89	1,91	1,89	—1,05	0
0,02	1,87	1,89	1,86	—1,06	+0,53
0,05	1,84	1,88	1,82	—2,17	+1,09
0,1	1,83	1,88	1,79	—2,73	+2,19
0,2	1,88	1,92	1,78	—2,12	+5,32
0,5	1,93	2,12	1,83	—9,84	+5,19
1	2,01	2,45	1,95	—21,39	+2,99

Начиная с 0,1 N раствора хлористого калия отклонения вычисленных значений $D_{соль}$ от экспериментальных становятся значительными. Разница между вычисленными по уравнению Давтяна значениями и наблюденными составляет 5,6%, а отклонения между значениями $D_{соль}$, вычисленными по формуле Онзагера — Фюоса, и экспериментальными данными доходят до 21% (например, для нормального раствора хлористого калия).

Так как Гордон нашел, что его полуэмпирическая формула хорошо согласуется с наблюденными значениями, то мы сопоставили наши опытные данные с данными Гордона, вычисленными по формуле (1).

В табл. 2 представлены наши экспериментальные данные и значения, вычисленные по полуэмпирическому уравнению Гордона.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных данных с вычисленными по формуле Гордона

г.-экв. на литр	Найдено $D \cdot 10^5$ см²/сек.	Вычислено $D \cdot 10^5$ см²/сек. по формуле Гордона	Разница между найденными и вычисленными значениями соли в %
0,01	1,89	1,90	~ —0,6
0,02	1,87	1,87	—0
0,05	1,84	1,83	~ +0,54
0,1	1,83	1,80	~ +1,66
0,2	1,88	1,79	~ +4,79
0,5	1,93	1,81	~ +6,22
1,00	2,01	1,87	~ +6,66

Из данных табл. 1 и 2 следует, что значения $D_{соль}$, вычисленные по уравнению Давтяна, лучше соответствуют экспериментальным данным, нежели значения, вычисленные по полуэмпирическому уравнению Гордона.

2. Диффузия электролита 2—1-валентости

Для изучения диффузии электролита 2—1-валентности мы провели большое количество опытов по определению коэффициентов диффузии хлористого бария и хлористого кальция в зависимости от концентрации.

Опытные $D_{BaCl_2} \cdot 2H_2O$ сопоставлены с данными, вычисленными по формуле Онзагера — Фюоса и уравнению Давтяна (выражение Онзагера и Фюоса предусмотрено для бинарных электролитов).

Уравнение Онзагера — Фюоса для электролита 2—1-валентности имеет следующий вид (при 25°С).

$$D_{соль} = 3{,}72 \cdot 10^{13} \frac{\bar{\Omega}}{C} \left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41 \sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma \right], \qquad (6)$$

где

$$\frac{\bar{\Omega}}{C} 10^{20} = 0{,}537 \frac{\lambda_k^0 \cdot \lambda_A^0}{\lambda_c^0} - \frac{(2\lambda_A^0 - \lambda_k^0)^2}{(\lambda_c^0)^2} \times 19{,}38 \frac{C}{\sqrt{\Gamma}(1 + A\sqrt{\Gamma})} +$$

$$+ \frac{(\lambda_k^0 + 4\lambda_A^0)^2}{(\lambda_c^0)^2} \times 15{,}99\, C\varphi(A\sqrt{\Gamma});$$

C — концентрация в гр.-экв. на литр. $\Gamma = (V_k + V_A) Z_k \cdot Z_A\, C$; V_k и V_A — число ионов, возникающих из одной молекулы, Z_k и Z_A — валентность ионов, составляющих соль: A и B — постоянные для данного электролита при 25° С. $A = 0{,}888$ и $B = 0{,}0285$. Значения коэффициентов A и B взяты из статьи Харнеда и Экерлёфа [15]. $\varphi(A\sqrt{\Gamma})$ — интегральная показательная функция

$$\varphi(A\sqrt{\Gamma}) = 0{,}5772 - \ln A\sqrt{\Gamma} + A\sqrt{\Gamma} - \frac{A^2\Gamma}{4};$$

λ^0_k и λ^0_A — эквивалентные проводимости ионов при бесконечном разбавлении.

Уравнение Давтяна для электролита 2—1-валентности имеет следующий вид:

$$D_{соль} = \frac{RT(Z_k + Z_A)}{F^2 Z_k \cdot Z_A} \left\{ \left[\lambda_\infty - (\lambda_\infty - \lambda_E) \sqrt{\left(\frac{\lambda_A - \lambda_k}{\lambda_A + \lambda_k} \right)_\infty} \right] \times n(1-n) \right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{2 \cdot 0{,}41 \sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma \right\}. \qquad (7)$$

где $R = 8{,}317$ джоулей, F —96500 кулонов, T —298°С, Z_k и Z_A — валентность ионов, составляющих соль; λ_∞ — эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении; λ_E — эквивалентная электропроводность раствора при заданной концентрации и n — число переноса ионов. Числа переноса иона бария при 25° С взяты из работы Джонса и Дола [16].

Результаты вычисления сведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение коэффициента диффузии хлористого бария в зависимости от концентрации при 25° С

г.-экв. на литр	Найдено $D \cdot 10^6$ см²/сек.	Вычислено $D \cdot 10^6$ см²/сек. по ур-нию Онзагера — Фюоса	Вычислено $D \cdot 10^6$ см²/сек. по уравнению Давтяна	Разница между опытными и вычисленными данными в %	
				по уравнению Онзагера—Фюоса	по уравнению Давтяна
0,001	—	0,65	1,29	—	—
0,002	—	0,64	1,25	—	—
0,005	—	0,62	1,20	—	—
0,01	—	0,606	1,15	—	—
0,02	1,21	0,60	1,09	+50,42	+10
0,05	1,18	0,67	1,03	+43,22	+12,71
0,1	1,14	0,75	1,00	+34,21	+12,29
0,2	1,12	0,92	0,98	+17,77	+12,50
0,5	1,22	1,24	0,98	—1,63	+19,68
1	1,42	2,01	1,04	—41,55	+26,76

Из данных табл. 3 следует, что формула диффузии Онзагера — Фюоса и уравнение Давтяна неприменимы для вычисления коэффициентов диффузии электролитов 2—1-валентности.

Формула Онзагера — Фюоса не дает даже качественно правильной картины изменения коэффициента диффузии соли в зависимости от концентрации, в то время как значения, вычисленные по уравнению Давтяна, хотя и значительно расходятся с экспериментальными данными, дают правильный ход зависимости $D_{соль}$ от концентрации в области разбавленного и умеренно разбавленного раствора.

Повидимому значительное отклонение экспериментальных данных от вычисленных значений по уравнению Давтяна можно объяснить тем, что его формула неполностью учитывает тормозящие силы, действующие на ионы.

В связи с тем, что в случае диффузии очень трудно с помощью количественной теории Дебая и его сотрудников вычислить непосредственное влияние тормозящих сил на процесс диффузии электролитов, мы попытались подойти к учету электрофоретического и релаксационного эффекта эмпирическим путем.

Для этого мы использовали уравнение Давтяна, так как оно в области разбавленного и умеренно разбавленного раствора дает качественно правильную картину изменения коэффициента диффузии соли в зависимости от концентрации. Поправку на электрофоретический и релаксационный

эффекты находили путем установления отклонения вычисленных по уравнению Давтяна значений $D_{соль}$ от экспериментальных данных.

Такой прием нами был осуществлен при изучении диффузии хлористого бария. Было найдено, что кривая отклонения приближенно выражается отношением:

$$\Omega' = 0{,}3\sqrt{N} + 1{,}04. \qquad (8)$$

где N — нормальность раствора. (Более точно поправку можно вычислить, применяя закон наименьшей суммы квадратов ошибок).

Если учесть эту поправку, то видоизмененное уравнение Давтяна для электролита 2—1-валентности будет иметь следующий вид:

$$D_c = \frac{8{,}317 \cdot 298 \cdot 3}{(96\,500)^2 \cdot 2} \cdot \frac{\lambda_k \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A} \Omega' \left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma \right], \qquad (9)$$

где Ω' — член, учитывающий поправку к электрофоретическому и релаксационному эффектам, λ_k и λ_A — подвижности ионов, составляющих соль в случае диффузии*(Ср. ур-ние (9) с ур-нием (21) в работе Давтяна [6]).

При помощи формулы (9) мы вычислили коэффициенты диффузии хлористого кальция.

Выражение $\frac{\lambda_k \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A}$ вычисляли по способу Давтяна [6]. Значения для чисел переноса бария и кальция взяты из статей Джонса и Дола [16] и Люкейса [17].

Данные об эквивалентной электропроводности взяты из физико-химических таблиц [18].

Результаты вычислений по уравнению (9) сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что полуэмпирическое уравнение (9) дает удовлетворительное согласование вычисленных значений коэффициентов диффузии с найденными — процент отклонения не превышает ±5.

Таблица 4

Сравнение найденных значений коэффициентов диффузии соли с вычисленными

г.-экв. на литр	Хлористый барий			Хлористый кальций		
	найдено $D \cdot 10^5$	вычислено $D \cdot 10^5$	разница в %	найдено $D \cdot 10^5$	вычислено $D \cdot 10^5$	разница в %
0,001	—	1,35	—	—	1,31	—
0,002	—	1,31	—	—	1,27	—
0,005	—	—	—	—	1,23	—
0,01	—	—	—	—	1,19	—
0,02	1,21	1,18	+2,48	1,16	1,13	+2,59
0,05	1,18	1,14	+3,39	1,14	1,10	+3,51
0,1	1,14	1,14	+0,00	1,10	1,11	—0,9
0,2	1,12	1,15	—2,68	1,11	1,15	—3,60
0,5	1,22	1,23	—0,8	1,18	1,175	+0,43
1	1,42	1,39	+2,12	1,29	1,34	—3,87

3. Вычисление коэффициента диффузии ионов, составляющих соль

Теоретический метод определения Давтяна $\frac{\lambda_k \cdot \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A}$ не пригоден для определения коэффициентов диффузии ионов, так как его способ приводит

* Подвижности ионов в случае, когда ионы движутся под действием электрического поля, не равны подвижностям ионов в случае диффузии.

к такому выражению, которое не дает связи между $D_{соль}$ и коэффициентами диффузии ионов, составляющих соль. Мы преобразовали выражение $\frac{\lambda_k \cdot \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A}$ путем введения поправки, учитывающей разницу между проводимостями ионов в случае диффузии и подвижностями ионов, когда раствор находится под действием внешнего электрического поля.

Учитывая поправку, можно написать, что соотношение

$$\frac{\lambda_k \cdot \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A} = n_k \cdot n_A \lambda'_{соль} \Omega'', \tag{10}$$

где n_k и n_A — числа переноса ионов, составляющих соль, при заданной концентрации, λ'_c — эквивалентная электропроводность соли при той же концентрации и Ω'' — поправка, учитывающая разницу между проводимостями ионов в процессе диффузии и подвижностями тех же ионов в случае, когда раствор подвергнут действию внешнего электрического поля.

Подставив в уравнение (9) соотношение $n_k \cdot n_A \lambda'_{соли} \Omega''$ вместо $\frac{\lambda_k \cdot \lambda_A}{\lambda_k + \lambda_A}$, получим, что

$$D_{соль} = \frac{8{,}317 \cdot 298 \cdot 3}{(96\,500)^2 \cdot 2} n_k \cdot n_A \lambda'_{соль} \Omega' \Omega'' \left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41 \sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right]. \tag{11}$$

Для определения поправки мы исключили из уравнения (11) Ω'' и при помощи этого уравнения вычислили коэффициенты диффузии соли для различных концентраций хлористого бария и хлористого кальция. Вычисленные значения $D_{соль}$ сравнили с найденными и установили отклонения между экспериментальными данными и вычисленными. Таким путем было установлено, что кривая отклонения между найденными значениями $D_{соль}$ и вычисленными для электролита 2—1-валентности выражается отношением:

$$\Omega'' = 0{,}73\sqrt{N} + 1{,}03. \tag{12}$$

Подставив в уравнение (11) выражение (12), получим окончательное уравнение диффузии электролита 2—1-валентности:

$$D_{соль} = \frac{8{,}317 \cdot 298 \cdot 3}{(96\,500)^2 \cdot 2} n_k \cdot n_A \lambda'_{соль} (0{,}3\sqrt{N} + 1{,}04)(0{,}73\sqrt{N} + 1{,}03)$$
$$\left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41 \sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right]. \tag{13}$$

При помощи уравнения (13) мы произвели расчет коэффициентов диффузии хлористого бария для различных концентраций. Вычисленные значения $D_{соль}$ по уравнению (13) и экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Данные табл. 5 показывают, что отклонение вычисленных значений от наблюденных не превышает ошибок опыта (до нормальной концентрации). Доказав пригодность полуэмпирического уравнения (13) для определения коэффициента диффузии соли, легко перейти к вычислению $D_{ион}$. Для этого достаточно перейти от чисел переноса к проводимости ионов.

Зная, что $\lambda'_k = n_k \cdot \lambda'_c$ и $\lambda'_A = n_A \lambda'_c$, где λ'_A и λ'_k — подвижности ионов, составляющих соль, когда раствор находится под действием внешнего электрического поля, и подставив соответствующие выражения в формулу (13), получим, что:

Таблица 5

Сравнение найденных значений коэффициентов диффузии хлористого бария с вычисленными

г.-экв. на 1 литр	Вычислено $D \cdot 10^5$ по уравнению (13)	Найдено $D \cdot 10^5$	Разница между найденными и вычисленными данными в %
0,001	1,37	—	—
0,002	1,34	—	—
0,005	1,29	—	—
0,01	1,24	—	—
0,02	1,19	1,21	+1,68
0,05	1,15	1,18	+2,60
0,1	1,16	1,14	—1,75
0,2	1,14	1,12	—1,78
0,5	1,21	1,22	+0,82
1	1,36	1,42	+4,23

$$D_{соль} = \frac{8{,}317 \cdot 298 \cdot 3}{(96\,500)^2 \cdot 2} \lambda'_k n_A (0{,}3\sqrt{N} + 1{,}04) \cdot (0{,}73\sqrt{N} + 1{,}03) \times$$

$$\times \left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right] \qquad (14а)$$

и

$$D_{соль} = \frac{8{,}317 \cdot 298 \cdot 3}{(96\,500)^2 \cdot 2} \lambda'_A n_k (0{,}3\sqrt{N} + 1{,}04) \cdot (0{,}73\sqrt{N} + 1{,}03) \times$$

$$\times \left[1 - \frac{2 \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right]. \qquad (14б)$$

Зная числа переноса одного из ионов, составляющих соль, коэффициенты диффузии соли, можно с помощью уравнений (14а) и (14б) вычислить проводимость иона при заданной концентрации.

Воспользовавшись полуэмпирическим уравнением (14б), мы вычислили проводимость иона хлора для предельных концентраций хлористого бария и сравнили значение λ' с вычисленными по формуле Онзагера, которая применима для разбавленных растворов до концентрации $3 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-3}$ N.

По Онзагеру [19] эквивалентная электропроводность одного иона выражается соотношением:

$$\lambda_{ион} = \lambda^0_{ион} - \left[\frac{0{,}986 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} B\lambda^0_{ион} + \frac{29{,}0}{\eta (DT)^{1/2}} Z_{ион}\right]\sqrt{\left(\sum Z_{ион}\right) N}, \qquad (15)$$

где $\lambda^0_{ион}$ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, D — диэлектрическая постоянная растворителя (D для воды при 25° С = 78,5), η — вязкость раствора, T — абсолютная температура и $Z_{ион}$ — валентность иона.

$B = \frac{2 \cdot q}{1 + \sqrt{q}} Z_k \cdot Z_A$, где q — фактор Дебая и Z_k, Z_A — валентность ионов, составляющих соль.

$$q = \frac{Z_k Z_A (\lambda^0_k + \lambda^0_A)}{(Z_k + Z_A)(Z_A \lambda^0_k + Z_k \lambda^0_A)}.$$

Данные о вязкости раствора хлористого бария взяты из работы Джонса и Дола [20]. Результаты вычисления приведены в табл. 6.

Таблица 6

Вычисленные значения эквивалентной электропроводности иона хлора (для разбавленных растворов хлористого бария) при 25° С

г.-экв. на литр	λ'_{Cl} ом$^{-1}$ см^2·экв$^{-1}$ по уравнению (14б)	λ_{Cl} ом$^{-1}$ см^2·экв$^{-1}$ по формуле Онзагера	Разность в %
0,001	74,21	73,77	~+0,62
0,002	73,61	72,85	~+1,04
0,005	71,65	70,91	~+1,06

Проведенное сопоставление данных проводимости иона хлора подтверждает, что полуэмпирические уравнения (14а) и (14б) пригодны с некоторым приближением для вычисления подвижности ионов в области разбавленного раствора. Заменив в выражении Нернста

$$D^{25°}_{\text{ион}} = 2{,}67 \cdot 10^{-7} \lambda^0_{\text{ион}} / Z_{\text{ион}} \text{ см}^2/\text{сек}, \tag{16}$$

проводимость иона при бесконечном разбавлении подвижностью иона при заданной концентрации и подставив это соотношение в формулы (14а) и (14б), мы вычислили при помощи последних коэффициенты диффузии ионов бария и хлора для различных концентраций хлористого бария.

Значения коэффициентов диффузии ионов хлора и бария сведены в табл. 7.

Таблица 7

Вычисленные по уравнениям (14а) и (14б) коэффициенты диффузии ионов хлора и бария при 25° С

г.-экв. на литр	$\lambda'_{Cl'}$ ом$^{-1}$ см^2·экв.$^{-1}$	$D_{Cl'}$ см^2 сек$^{-1}$ · 10^5	$\lambda'_{Ba^{\cdot\cdot}}$ ом$^{-1}$ см^2 · экв$^{-1}$	$D_{Ba^{\cdot\cdot}}$ см^2 сек.$^{-1}$ · 10^5
0,001	74,21	1,982	59,31	0,792
0,002	73,61	1,965	58,42	0,78
0,005	71,65	1,913	56,41	0,753
0,01	69,61	1,858	54,21	0,723
0,02	67,62	1,805	51,32	0,685
0,05	65,17	1,740	48,18	0,643
0,1	61,40	1,639	43,81	0,585
0,2	56,13	1,499	37,30	0,498
0,5	47.5	1,268	29,01	0,387
1	42,16	1,126	22,98	0,307

Сложив проводимости ионов хлора и бария при соответствующих концентрациях раствора, мы сравнили вычисленные значения эквивалентной электропроводности хлористого бария с экспериментальными данными, приведенными в книге Дола [19].

В табл. 8 приводим вычисленные и найденные значения эквивалентной электропроводности хлористого бария при 25° С.

Таблица 8

Сравнение найденных и вычисленных значений эквивалентной электропроводности хлористого бария

г.-экв. на литр	Вычислено. $\lambda'_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = \lambda'_{Ba^{\cdot\cdot}} + \lambda'_{Cl'}$	Найдено $\lambda_{BaCl_2 \cdot 2H_2O}$	Разница между найденными и вычисленными данными в %
0,001	133,52	134	+0,36
0,002	132,03	132	—0,02
0,005	128,06	128	—0,05
0,01	123,82	123,7	—0,096
0,02	118,94	119,2	+0,218
0,05	113,35	111,7	—1,38
0,1	105,21	105,3	+0,08
0,2	93,43	98,2	+4,90
0,5	76,51	76,0	—0,67
1,0	65,14	62,0	—5,06

Из данных табл. 8 следует, что отклонение вычисленных значений от экспериментальных не превышает ± 5,0%.

Приведенное сопоставление показывает, что закон Кольрауша о независимом передвижении ионов и соотношение Нернста, связывающее $D_{ион}$ с $\lambda'_{ион}$, применимы не только для растворов предельной концентрации, но и для умеренно разбавленных растворов.

Учитывая данные табл. 6, 7 и 8, можно сказать, что полуэмпирические уравнения (14а) и (14б) применимы для вычисления коэффициентов диффузии ионов, составляющих соль, в области разбавленных и умеренно разбавленных растворов, так как вычисленные значения эквивалентной электропроводности соли удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 1 представлена зависимость изменения коэффициента диффузии ионов бария и хлора от концентрации. Первая кривая относится к иону хлора, вторая — к иону бария.

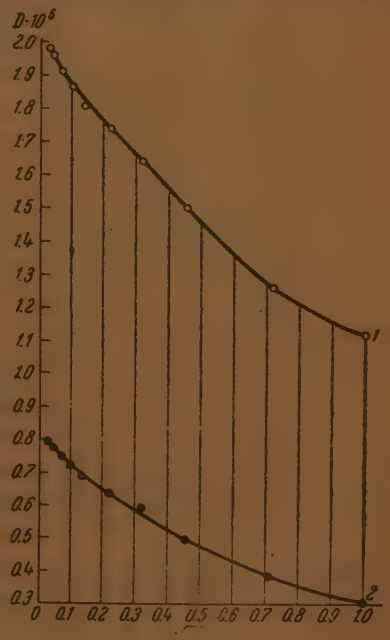


Рис. 1

Исходя из вышеизложенного, мы предлагаем следующую методику определения коэффициентов диффузии ионов.

Принимая во внимание пригодность выражения (13) для вычисления коэффициентов диффузии электролита 2—1-валентности, можно написать уравнение диффузии для ионов любой валентности.

$$D_{соль} = \frac{RT(Z_k + Z_A)}{F^2 \cdot Z_k \cdot Z_A} n_k \cdot n_A \lambda'_{соль} \Omega' \Omega'' \left[1 - \frac{Z_k \cdot Z_A \cdot 0{,}41 \sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma \right], \quad (17)$$

где Ω' — поправка к тормозящим силам, действующим на ионы, и Ω'' — поправка, учитывающая разницу между проводимостями ионов в случае диффузии и подвижностями ионов, когда раствор находится под действием внешнего электрического поля. Остальные символы имеют обычные значения.

Так как изучение диффузии электролита 2—1-валентности показало, что в области разбавленного и умеренно разбавленного раствора уравнение Давтяна дает качественно правильную картину изменения коэффициента диффузии соли в зависимости от концентрации, то для нахождения $\Omega'\Omega''$ воспользуемся им.

Для определения первой поправки вычисляют при помощи формулы Давтяна (см. уравнение 7) коэффициенты диффузии для различных концентраций соли и устанавливают отклонения вычисленных значений $D_{соль}$ от экспериментальных данных.

Кривая отклонения соответствует Ω'.

Определив Ω', подставляют ее значение в уравнение (17). Исключив вторую поправку Ω'' из уравнения (17), вычисляют при помощи последнего снова коэффициенты диффузии соли для тех же концентраций раствора. Затем сопоставляют вычисленные данные с экспериментальными и устанавливают отклонения. Кривая отклонения отвечает Ω''.

Найдя $\Omega'\Omega''$ переходят к формуле, дающей связь между $D_{соль}$ и коэффициентами диффузии ионов, составляющих соль.

На основании формул (14а) и (14б) уравнение диффузии электролита любой валентности имеет следующий вид:

$$D_{соль} = \frac{RT(Z_k + Z_A)}{F^2 \cdot Z_k \cdot Z_A} \lambda'_A n_k \Omega' \Omega'' \cdot \left[1 - \frac{Z_k \cdot Z_A \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right] \quad (18а)$$

и

$$D_{соль} = \frac{RT(Z_k + Z_A)}{F^2 \cdot Z_k \cdot Z_A} \lambda'_k n_A \Omega' \Omega'' \cdot \left[1 - \frac{Z_k \cdot Z_A \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right]. \quad (18б)$$

Установив, что формула Нернста [уравнение (16)] применима для умеренно разбавленных растворов, можно написать, что

$$\lambda'_A = \frac{D_A Z_A F^2}{RT} \quad (19а)$$

и

$$\lambda'_k = \frac{D_k Z_k F^2}{RT}, \quad (19б)$$

где D_k и D_A — коэффициенты диффузии ионов, составляющих соль. Подставив в уравнения (18а) и (18б) выражения (19а) и (19б) вместо подвижностей ионов, получим, что:

$$D_{соль} = \frac{Z_k + Z_A}{Z_k} D_A \cdot n_k \Omega' \Omega'' \cdot \left[1 - \frac{Z_k \cdot Z_A \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right] \quad (20а)$$

и

$$D_{соль} = \frac{Z_k + Z_A}{Z_A} D_k \cdot n_A \Omega' \Omega'' \cdot \left[1 - \frac{Z_k \cdot Z_A \cdot 0{,}41\sqrt{\Gamma}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} + B\Gamma\right]. \quad (20б)$$

При помощи этих двух уравнений можно вычислить коэффициенты диффузии ионов, составляющих соль, если известно $D_{соль}$ и числа переноса ионов.

Применимость уравнений (20а) и (20б) для вычисления коэффициентов диффузии ионов в разбавленных растворах легко проверить, если воспользоваться выражением Ильковича, дающим связь между константой диффузионного тока восстанавливаемого иона и коэффициентом диффузии иона [см. уравнение (3)].

Для определения констант диффузионного тока некоторых ионов были подвергнуты электролизу три раствора. Первый раствор содержал $9 \cdot 10^{-4}$ N уксуснокислого таллия в 0,1 N растворе хлористого калия; второй $1{,}097 \cdot 10^{-3}$ N $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ в 0,1 N KCl и третий содержал $1{,}54 \cdot 10^{-4}$ N KJO_3 в 0,01 N растворе хлористого калия. Кислород воздуха удалялся из раствора до электролиза продуванием водорода. Поляризация проводилась при 25° С. Полярограммы были сняты на одесском полярографе модели № 8. Диффузионные токи для ионов кадмия и таллия измеряли при потенциале 0,6—1,0 V, а для иодатиона при потенциале 1,0—1,5 V.

Для тех же концентраций уксуснокислого таллия, иодноватокислого калия и хлористого кадмия мы вычисляли при помощи уравнения (20а) и (20б) коэффициенты диффузии ионов (в отсутствие посторонней соли KCl).

Значения коэффициентов диффузии ионов проводим:

$$D_{Tl^{\cdot}} = 1{,}96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}; \quad D_{Cd^{\cdot\cdot}} = 0{,}68 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D_{JO_3'} = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Значения чисел переноса для вышеуказанных ионов взяты из физико-химических таблиц.

Подставив значения $D_{ион}$ в уравнение Ильковича, мы вычисли K.

$$K_{Cd^{\cdot\cdot}} = 605{,}2\ (0{,}68 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 2{,}45 = 7{,}73 \mu A$$

$$K_{Tl^{\cdot}} = 605{,}1\ (1{,}96 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 2{,}45 = 6{,}55 \mu A$$

$$K_{JO_3'} = 605{,}6\ (1{,}05 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 2{,}35 = 27{,}64 \mu A$$

Приводим табл. 9, в которой сведены результаты опытов и значения констант диффузионного тока.

Таблица 9

Сравнение опытных и вычисленных значений констант диффузионных токов некоторых восстанавливающихся ионов при 25° С

$h = 23{,}2 \pm 0{,}2$ см Hg $\quad m = 2{,}946$ мг. сек$^{-1}$

Ион	$m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ в мг$^{2/3}$ · сек$^{-1/2}$	С миллимоль на литр	$i_д$ в μA	K в μA на миллимоль на литр		Разность в %
				найдено	вычислено	
$Cd^{\cdot\cdot}$	2,45	0,5488	4,33	7,89	7,73	+2,07
$Tl^{\cdot}$	2,45	0,9001	6,00	6,67	6,55	+1,83
JO_3'	2,35	0,1537	4,21	27,38	27,64	—0,94

Как видно из данных табл. 9, опытные данные для констант диффузионного тока совпадают с вычисленными K, что свидетельствует о правильном методе вычисления коэффициентов диффузии ионов для разбавленных растворов электролита.

Кроме того, эти данные показывают, что знание коэффициента диффузии иона неизвестной структуры дает возможность определить число электронов, участвующих в реакции восстановления одного грамм-эквивалента иона.

Выводы

1. Исследована применимость формулы Онзагера — Фюоса и уравнения Давтяна для вычисления коэффициента диффузии соли электролитов 1—1-и 2—1-валентности.

2. Предложено полуэмпирическое уравнение диффузии электролита 2—1-валентности, в основу которого положено уравнение Давтяна.

3. Предложена методика вычисления коэффициентов диффузии ионов, составляющих соль.

Методика проверена на диффузии одно-одновалентных и два-одновалентных электролитов.

Академия Наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
Москва

Поступила
19. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager a. Fuoss, J. Phys. Chem., **36**, 2689, 1932.
2. Gordon, J. Chem. Phys. **5**, 522, 1937.
3. Northrop a. Anson, J. Gen. Physiol. **12**, 543, 1929; McBain a. Liu, J. Am. Chem. Soc. **53**, 59, 1931; McBain a. Dawson, Proc. Roy. Soc. A, **148**, 32, 1935.
4. Hollingshead a. Gordon, J. Chem. Phys. **9**, 152, 1941.
5. Vinograd a. McBain, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2008, 1941.
6. Давтян О. К. Журн. физ. хим., **20**, 6, 575, 1946.
7. D. Ilkovic, Col. Czechoslov. chem. Com. **6**, 498, 1934; J. Chim. Phys. **35**, 129. 1938.
8. Weber, Ann. der Phys. **7**, 469, 536, 1879.
9. Seitz, Ann. der Phys. **64**, 759, 1898.
10. Oeholm, Z. Phys. chem. **50**, 309, 1905.
11. Cohen u. Bruins, Z. Phys. Chem., **103**, 343, 1923; Z. phys. Chem. **113**, 159, 1924.
12. Furth, Phys. Zschr. **26**, 719, 1925; Zuber, Phys. Zschr. **30**, 882, 1929; Zuber, Z. f. Phys. **79**, 280, 291, 1932.
13. А. Г. Пасынский, Успехи химии **10**, 5, 519, 1941; Г. Гатовская и А. Пасынский, Журн. физ. хим., **20**, 7, 707, 1946.
14. И. В. Обреимов, «О приложении френелевской дифракции света для физических и технических измерений». Изд. АН СССР, 1945.
15. Harned u. Åkerlof, Phys. Zschr. **27**, 13, 411, 1926; J. Am. Chem. Soc. **48**, 326, 1926.
16. Jones a. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1073, 1929; **52**, 2245, 1930.
17. Lucasse. J. Am. Chem. Soc. **47**, 743, 1925.
18. Landolt u. Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 1936.
19. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.
20. Jones a. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

СЕПАРАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ В ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ СРЕДЕ

З. В. Волкова

Свойства дисперсных систем определяются химическим составом, формой и размером частиц, распределением их по размеру и форме; в случае сложных дисперсных систем по химическому составу не представляется возможным судить о составе ее компонентов.

Для изучения вещественного состава сложных дисперсных систем, являющихся смесью порошков твердых тел, как и в целях обогащения, широко используются методы сепарации в поле тяжести, основанные на различии плотностей и распределения частиц по размеру. Исследование закономерностей сепарации их до сих пор не приводилось достаточно широко.

Для оценки сепарируемости порошков твердых тел в поле тяжести Ричардсом [1] разработан метод определения коэффициента равнопадаемости, определяемого им по формуле

$$P = \frac{[\gamma_1 - \gamma_0]^{m_1}}{[\gamma_2 - \gamma_0]^{m_2}}, \tag{1}$$

где γ_1 и γ_2 — плотности твердых тел, разделяемых в среде плотности γ_0, показатели m_1 и m_2 получаются из соотношения между плотностями и размером сферических частиц при одной и той же скорости осаждения.

Коэффициент равнопадаемости дает только качественную оценку сепарируемости твердых тел. Расчет его ненадежен для весьма распространенных и важных случаев сепарации, не подвергавшихся ранее детальному рассмотрению, — совпадения плотностей разделяемых тел и различия функций распределения.

Исследование закономерностей явлений сепарации твердых тел в поле тяжести должно основываться на изучении функций распределения и, как во всяком процессе сепарации, оценка сепарируемости должна происходить по значениям степени извлечения выделяемого тела и коэффициента разделения, равного отношению достигнутого содержания в концентрате к исходному.

I. Коэффициент разделения и степень извлечения

Пусть функции распределения порошков твердых тел по размеру частиц $F_1(b), F_2(b), \ldots F_n(b)$, плотности $\gamma_1, \gamma_2 \ldots \gamma_n$, весовое содержание в смеси $a_1, a_2 \ldots a_n$ и максимальный размер частиц $b_1, b_2 \ldots b_n$; тогда весовое содержание фракции с размером частиц b в k-м порошке W_{gk} равно

$$W_{gk} = F_{gk}(b)\,db = \frac{b^3 F_k(b)\,db}{\int\limits_0^{b_k} b^3 F_k(b)\,db}. \tag{2}$$

Функции $F_{g1}(b), F_{g2}(b) \ldots F_{gn}(b)$ распределения веса порошка по размеру частиц должны быть положены в основу исследования процесса сепарации твердых тел в поле тяжести.

При осаждении в неподвижном слое вязкой среды высотою H смеси порошков твердых тел, при условии равномерного распределения их в этом слое до осаждения должно возникать явление сепарации.

Установившаяся скорость падения частиц u является функцией плотности, размера и формы; для k-го тела имеем $u_k(b)$. Извлечение частиц k-го тела в осадок за промежуток времени t_k, равный

$$t_k \leqslant H/u_k(b_k) \tag{3}$$

может быть вычислен по формуле

$$P_{k1} = \frac{t}{H} \int_0^{b_k} u_k(b) F_{gk}(b)\, db \tag{4}$$

и для значений $t > t_k$ по уравнению

$$P_{k2} = \int_{b_j}^{b_k} F_{gk}(b)\, db + \frac{t}{H} \int_0^{b_j} u_k(b) F_{gk}(b)\, db, \tag{5}$$

где наименьший размер частиц фракций, полностью перешедших в осадок, определяется условием

$$H/t = u_k(b_j). \tag{6}$$

Степень извлечения k-го тела в осадок зависит от времени и высоты осаждения. Если за независимую переменную принять $\tau = \frac{t}{H}$ (далее будем называть эту величину приведенным временем), то извлечение твердого тела в осадок не будет зависеть от высоты осаждения.

Коэффициент разделения A_k, равный отношению достигнутого содержания k-го тела в осадке X_k к исходному в смеси a_k, равен

$$A_k = \frac{P_k}{\sum_1^n a_i P_i}, \tag{7}$$

где P_i извлечение в осадок i-го из n компонентов смеси.

По функциям $P_i(\tau)$, $A_k(\tau)$ и $A_k(P_k)$ можно исследовать явление сепарации твердых тел в поле тяжести при концентрировании в осадке.

Если выделяемое тело концентрируется в суспензии, то выход его равен $Q_k = [1 - P_k]$; коэффициент разделения определяется по формуле (7) по извлечениям Q_i.

Явление сепарации порошков твердых тел возникает и в движущейся среде. Пусть частицы порошков равномерно распределены в слое высотой H, движущемся в вертикальном направлении со скоростью u_0 см/сек. Тогда скорости их становятся равными

$$u = u_i(b, \gamma) \pm u_0. \tag{8}$$

Извлечение k-го тела в осадок тогда может быть вычислено по формуле

$$P_k = \int_{b_j}^{b_k} F_{gk}(b)\, db + \frac{t}{H} \int_{0,\, b_m}^{b_j} [u_k(b) \pm u_0] F_{gk}(b)\, db. \tag{9}$$

Коэффициент разделения определяется по формуле (7).

При постоянной скорости движения столба жидкости, в котором идет процесс разделения порошков твердых тел, изменяется интенсивность этого процесса. При движении среды вверх ряд фракций до размера ча-

стиц b_m [уравнение (9)] изменяет направление перемещения. Независимо от первоначального распределения частиц в слое жидкости степень извлечения k-го тела в осадок после достаточно длительного времени сепарации должна быть равна

$$P_k = \int_{b_m}^{b_k} F_{gk}(b)\,db \tag{10}$$

и в отмыв $Q_k = [1 - P_k]$. Размер частицы b_m определяется условием $u_k(b_m) = u_0$.

Коэффициент разделения рассчитывается по формуле (7).

Как в случае сепарации твердых тел в неподвижной среде, так и при движении среды полное разделение [степень извлечения 100% при коэффициенте разделения $A = 100/a_k$] достигается только в следующих условиях: 1) в неподвижной среде при сепарации в «тяжелых» жидкостях с плотностью, промежуточной между плотностями разделяемых тел, 2) в подвижной водной среде при таком различии функций распределения, при котором скорость движущейся среды может удовлетворять условию

$$u_k[b_m, \gamma_k] > u_0 > u_i[b_i, \gamma_i], \tag{11}$$

где b_m — минимальный размер частиц k-го тела, выделяемого в осадок и b_i — максимальный размер частиц примесей. Условие полного концентрирования k-го тела в отмыве составляется подобно (11).

Сепарация в тяжелых жидкостях широко применяется для определения вещественного состава сложных дисперсных систем. Для обогащения используется сепарация в «тяжелых» суспензиях и сепарация в подвижной и неподвижной среде.

Явления сепарации в поле тяжести приводят к распределению твердых тел по высоте образующихся осадочных пластов. Расчет распределения может быть выполнен по функциям $P_i(\tau)$.

Для оценки сепарируемости твердых тел в неподвижной среде при концентрировании в осадке можно рассчитать максимальный коэффициент разделения A_{km}, равный

$$A_{km} = \frac{\int_0^{b_k} u_k(b)\,F_{gk}(b)\,db}{\sum_1^n a_i \int_0^{b_i} u_i(b)\,F_{gi}(b)\,db}, \tag{12}$$

и выход P_{km}, получающиеся до момента полного выпадения первой фракции k-го тела в осадок; после чего значение A_k должно падать с ростом извлечения.

В условиях подвижной среды сепарируемость твердых тел можно оценить по максимальной степени извлечения при коэффициенте разделения $A_{km} = 100/a_k$, т. е. при достижении содержания k-го тела в концентрате, равном 100%; скорость среды в этих условиях равна максимальной скорости осаждения частиц примесей.

II. Скорости падения частиц твердых тел в вязких средах

Скорость установившегося равномерного падения частиц твердых тел в вязких средах зависит от их размера b, плотности γ и формы. Вид функции $u(b, \gamma)$ изучался для частиц, имеющих форму шара и до сих пор не установлен для достаточно широкого интервала размеров частиц. Закон Стокса неприменим для частиц, размер которых превышает 50—100 μ; для частиц достаточно большого размера сопротивление среды

пропорционально квадрату скорости движения; в первом случае установившаяся скорость падения пропорциональна квадрату диаметра частицы и во втором—корню квадратному из него.

Для частиц переходного размера вид функции u (b) неизвестен. Попытки Озена [2], Гольдштейна [3], Будрика [4], Уэделла [5] ввести поправку в закон Стокса, представить сопротивление среды как сумму сопротивлений, определяемых законом Стокса и законом Ньютона и пр., не привели к установлению общего вида функции u (b).

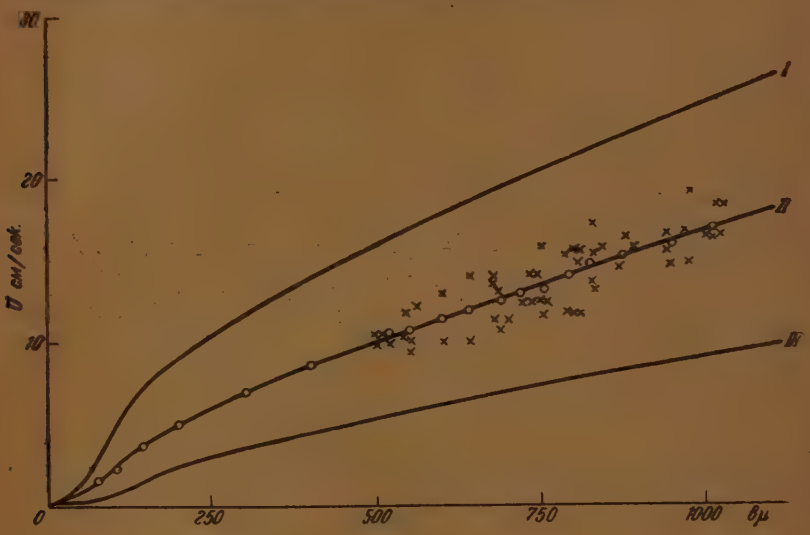


Рис. 1

Наиболее надежное исследование сепарации твердых тел можно провести на основе кривых u (b), полученных экспериментальным путем для ряда твердых тел различной плотности*.

Нами была изучена зависимость скорости падения в воде частиц магнетита от их размера. Для частиц от 50 до 500 μ измерялась групповая скорость ряда наибольших по размеру частиц фракций порошков. Скорость индивидуальных частиц измерялась для размеров от 500 до 1000 μ, размер их определялся по среднему геометрическому из трех измерений. Для построения кривой (b, u) скорости усреднялись для интервала размеров частиц $\Delta b = 40$ μ.

На рис. 1 построены кривые $u(b)$: кривая *I* для галенита ($\gamma = 7{,}5$ г/см³), кривая *II* для магнетита ($\gamma = 5{,}17$ г/см³), кривая *III* для кварца ($\gamma = 2{,}65$ г/см³). Данные для построения кривых *I* и *III* получены из работ Ричардса [1].

На кривую $u(b)$, полученную нами для магнетита, нанесены отсчеты скоростей для частиц различного размера. Ввиду непостоянства формы скорости индивидуальных частиц значительно уклоняются от средней.

На рис. 2 построены кривые u (γ) при b = const для интервала размеров частиц от 50 до 1000 μ.

По кривым рис. 1 и 2 и по функциям распределения веса по размеру частиц можно исследовать закономерности явлений разделения твердых тел в поле тяжести при свободном осаждении в них частиц, в условиях неподвижной и подвижной среды.

* Формулы u (b,γ) П. В. Лященко [6] эмпирические. Расчеты на основе их не более надежны.

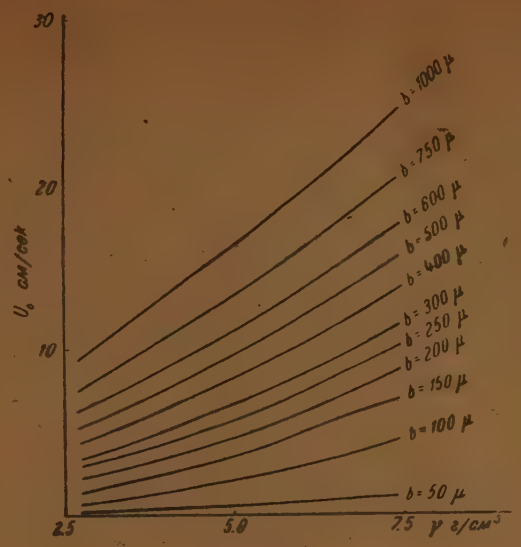


Рис. 2

III. Сепарация твердых тел в неподвижной среде

Исследование процесса сепарации порошков твердых тел нами проведено для смесей галенит-кварц, магнетит-кварц и глина-кварц.

На рис. 3 приведены полученные при помощи стандартных сит кривые распределения по размеру частиц порошков — 50 меш галенита (кривая *I*), магнетита (кривая *II*) и кварца (кривая *III*). Средние размеры частиц фракций контролировались взвешиванием 1000 частиц. Кривые распределения для порошков галенита, магнетита и кварца почти совпадают и явление разделения смесей галенит-кварц и магнетит-кварц обусловлено различием плотностей.

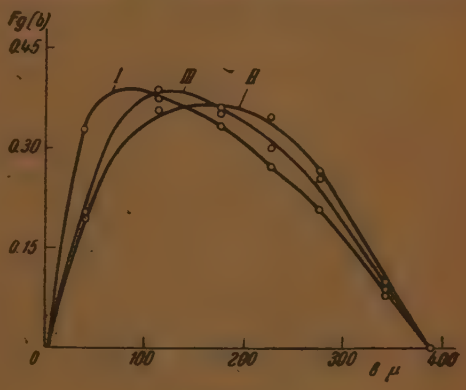


Рис. 3

Разделение смеси кварц-глина происходит из-за различия кривых распределения. Можно принять, что функция распределения для глины та же, что и для кварца, но с сокращенным в четыре раза интервалом размеров частиц.

По кривым распределения и по зависимости скорости падения частиц от их размера рассчитаны степени извлечения галенита и магнетита в осадок P_k (τ), коэффициенты разделения смесей галенит-кварц и магнетит-кварц при начальном содержании их в смесях a_k = 20% и 50%. Значения A_k при различных P_k (τ) приведены в табл. 1.

В табл. 2 приводятся результаты расчета извлечения глины в суспензию Q_k (τ) и коэффициентов разделения смеси глина-кварц.

Таблица 1

Галенит-кварц			Магнетит-кварц		
P_k%	A_k		P_k%	A_k	
	$a_k=50\%$	$a_k=20\%$		$a_k=50\%$	$a_k=20\%$
34,22	1,588	2,562	19,19	1,369	1,76
68,45	1,588	2,557	38,38	1,369	1,76
88,47	1,536	2,273	57,58	1,369	1,76
94,29	1,455	2,000	74,36	1,355	1,699
95,84	1,365	1,757	84,22	1,309	1,612
96,11	1,290	1,562	89,51	1,258	1,483
98,98	1,221	1,407	92,13	1,196	1,356

Таблица 2

τ	Q_k	A_k	
		$a_k=50\%$	$a_k=20\%$
0,05	98,82	1,053	1,087
0,10	97,64	1,081	1,193
0,20	95,28	1,262	1,496
0,30	92,92	1,464	2,032
0,40	90,56	1,621	2,587
0,50	88,20	1,690	2,885

Сепарация твердых тел в поле тяжести в условиях неподвижной среды, основанная на различии функций распределения (глина-кварц), даже при совпадении плотностей разделяемых тел приводит к значительно лучшим результатам по сравнению с сепарацией при совпадении функций распределения, но при значительной разнице плотностей, как в случае смеси галенит-кварц.

IV. Сепарация в подвижной среде

Для исследования процесса разделения смесей порошков галенит-кварц и магнетит-кварц был сконструирован простой прибор (рис. 4), состоящий из разделительной трубки A длиною 40 см и диаметром 3 см, через которую пропускался ток воды под постоянным давлением. Вверху трубка сужалась и на конец ее надевалась сливная трубка B для быстрого отвода поднявшихся вверх частиц. Вода вводилась в разделительную трубку через более узкий канал C, смесь порошков выносилась быстрым током воды через узкую трубку C в разделительную A, где и происходил процесс сепарации.

По кривым зависимости скорости частиц от размера рис. 1 и по функциям распределения (кривые рис. 3) по формуле (10) было рассчитано извлечение P_i — галенита, магнетита и кварца в осадок при различных скоростях движения жидкости в разделительной трубке u_0. Кривые (u_0, P_i), полученные расчетом, построены на рис. 5: кривая I для галенита, II — для магнетита и III — для кварца.

Измерение извлечения галенита, магнетита и кварца в осадок проводилось для смесей галенит-кварц и магнетит-кварц с содержанием 33,3% и 66,6% галенита и магнетита. Осадок смеси магнетит-кварц разделялся при помощи магнетита, смеси галенит-кварц, полученные в осадке, иссле

довались химическим методом; содержание галенита в них определялось растворением его в соляной кислоте. Исследование процесса сепарации повторялось 5—6 раз; выход в осадок находился как среднее из 5—6 наблюдений.

Оказалось, что извлечение галенита, магнетита и кварца в осадок не зависело от исходного содержания их в смесях.

В табл. 3 приводятся измеренные степени извлечения галенита, магнетита и кварца в осадок P_i % при различных скоростях движения жидкости в разделительной трубке.

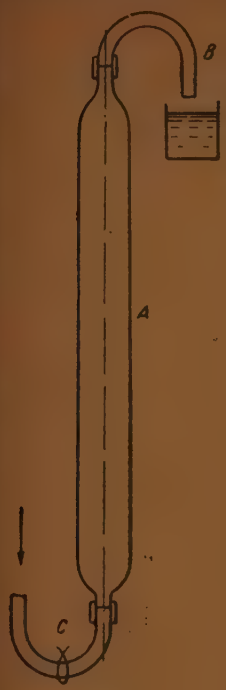


Рис. 4

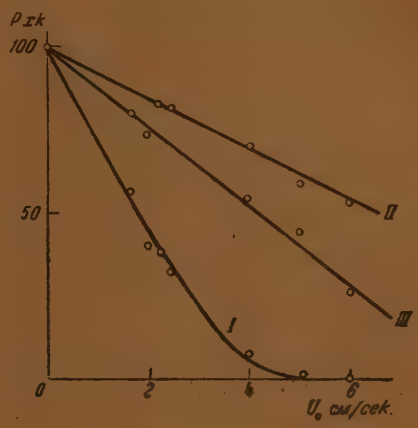


Рис. 5

Таблица 3

U_0 см/сек.	Галенит	Магнетит	Кварц
	P_i%	P_i%	P_i%
0	100	100	100
1,7	—	79,5	56,2
2,0	—	73,0	39,9
2,2	82,5	—	37,55
4,0	71,0	54,4	7,7
5,0	57,0	44,1	1,6
6,0	52,5	25,9	0

Измеренные значения P_i при различных скоростях движения воды u_0 отложены па кривых (u_0, P_i) рис. 5; они достаточно точно следуют рассчитанным кривым (u_0, P_i), хотя малые примеси кварца содержатся в концентрате галенита и магнетита при $u_0 = 5$ см/сек и даже при $u_0 = 6$ см/сек, что объясняется значительными колебаниями скорости падения частиц кварца неправильной формы.

По извлечению галенита, магнетита и кварца в осадок рассчитаны по формуле (7) при начальном содержании галенита и магнетита в смесях $a_k = 50\%$ и 20% коэффициента разделения смесей галенит-кварц и магнетит-кварц. В табл. 4 приводится степень извлечения P_k галенита и магнетита при различных коэффициентах разделения A_k смесей галенит-кварц и магнетит-кварц.

Сепарируемость смеси галенит-кварц значительно выше, чем магнетит-кварц.

Таблица 4

Галенит-кварц			Магнетит-кварц		
P_k%	A_k		P_k%	A_k	
	$a_k=50\%$	$a_k=20\%$		$a_k=50\%$	$a_k=20\%$
100	1	1	100	1	1
90	1,178	1,325	84	1,146	1,26
84	1,314	1,615	76	1,266	1,51
76	1,576	2,405	65	1,520	2,21
68,8	1,842	3,505	52	1,856	3,14
62,0	2,00	5,00	44	2,0	5,00

Содержание галенита в концентрате достигает 100% при извлечении $P_k = 62\%$, а магнетита при $P_k = 44\%$.

Сравнивая результаты сепарации одних и тех же смесей в неподвижной и подвижной среде, можно притти к заключению, что во втором случае могут быть достигнуты более высокие коэффициенты разделения, однако за счет снижения степени извлечения. Коэффициенты разделения совпадают при средних степенях извлечения, равных 70—80%.

При несовпадении кривых распределения сепарируемых порошков, как и в случае осаждения в неподвижной среде (смесь глина-кварц), резко повышается коэффициент разделения и степень извлечения выделяемого твердого тела.

V. Сепарация в подвижной среде классифицированных порошков

Для исследования вещественного состава сложных дисперсных систем разделение их должно приближаться к полному, т. е. коэффициент разделения k $A_k = 100/a_k$ при степени извлечения, близкой к 100%.

На основе рассмотрения процесса сепарации твердых тел в поле тяжести представляется возможным применить следующий метод для получения высоких показателей разделения в водной среде [1].

Смесь порошков при помощи сит или иным методом разделяется на фракции. Каждая j-я фракция должна быть ограничена размером частиц $(b_{j2} - b_{j1})$, находящемся внутри интервала равнопадаемости, т. е. скорости падения частиц примесей максимального размера $u_i\ (b_{j2}) \leqslant u_k\ (b_{j1})$, где $u_k\,(b_{j1})$ — скорость падения минимальной частицы j-й фракции выделяемого k-го тела.

Тогда раздельной сепарацией фракции в подвижной среде при скоростях подъема воды u_{j0}, определяемых условием

$$u_k\,[b_{j1}\,,\,\gamma_k] > u_{j0} > u_i\,[b_{j2}\,,\,\gamma_i], \tag{12}$$

может быть достигнута полная сепарация, т. е. выделение k-го тела в осадок

$$P_{kj} = \int\limits_{b_{j1}}^{b_{j2}} F_{gk}\,(b)\,db \tag{13}$$

и соответственно i-й примеси $Q_{ij} = \int\limits_{b_{j1}}^{b_{j2}} F_{gi}\,(d)\,db$ в отмыв.

При интервалах размеров частиц фракций, не удовлетворяющих условиям равнопадаемости крайних частиц интервала, разделение не может быть полным: фракция с интервалом размера частиц $(b_{j2} - b_{kj_0})$ k-го тела выделится в осадок, как и фракция $(b_{j_2} - b_{kj_0})$ i-го тела примесей (размер частиц b_{kj_0} и b_{kj_0} для k-го тела и i-го тела удовлетворяют условию равнопадаемости).

Извлечение k-го тела в концентрат P_k зависит от значений $P_{kj}(b)$ извлечения его при сепарации отдельных фракций

$$P_k = \int_0^{b_k} P_{kj}(b) F_{gk}(b)\, db. \tag{14}$$

Содержание k-го тела в концентрате тогда равно:

$$X_k = \frac{a_k \int_0^{b_k} P_{ij}(b) F_{gk}(b)\, db}{\sum_1^n a_i \int_0^{b_i} P_{kj}(b) F_{ig}(b)\, db} \tag{15}$$

и коэффициент разделения $A_k = X_k / a_k$.

Если известны значения $X_{kj}(b)$ содержания k-го тела в концентратах отдельных фракций, то содержание его в суммарном коэффициенте может быть вычислено по формуле:

$$X_k = \frac{\int_0^{b_k} P_{kj}(b) F_{kg}(b)\, db}{\int_0^{b_k} \frac{P_{kj}(b) F_{kg}(b)}{x_{kj}(b)}\, db} \tag{16}$$

В табл. 5 для ряда фракций смеси порошков магнетита и кварца приводятся: 1) весовое содержание фракций магнетита в исходном порошке; 2) скорости $u_i[b_{j2}, \gamma_i]$ и $u_k[b_{j1}, \gamma_k]$ для кварца и магнетита, определяемые по кривым рис. 2; 3) скорости воды u_{j_0}, при которых происходила сепарация фракций на разделительном приборе; 4) извлечение магнетита в осадок $P_{kj}(b)$ и 5) содержание его в осадках $x_{kj}(b)$ % различных фракций.

Таблица 5

Фракции (меш)	W_{gk}%	$u_k[b_{j1}, \gamma_k] - u_i[b_{j2}, \gamma_i]$	u_{j0}	$P_{kj}(b)$ %	$X_{kj}(b)$ %
— 40 + 50	8,83	6,9—4,2	6	99,8	99,8
— 50 + 60	13,53	6,0—3,6	5	99,8	99,8
— 60 + 75	17,40	4,8—3,0	4	96,0	95,2
— 75 + 100	18,11	3,8—2,4	3,2	90,0	93,2
—100 + 150	11,46	2,26—1,66	1,8	93,2	85,5
—150 + 200	11,71	1,66—1,26	1 15	93,3	91,66
—200 + 250	1,92	1,16—0,46	0,70	92,0	83,4
—250	17,04	—0,46	0,45	69,5	80,8

Чем меньше размер частиц, тем труднее удовлетворить условию равнопадаемости крайних частиц фракций и получить полное их разделение,

Расчет степени извлечения по формуле (14) показал, что $P_k = 90{,}5\%$ и содержания k-го тела в концентрате по формуле (16), что $x_k = 91{,}8\%$. Показатели разделения ряда фракций смеси порошков кварца и магнетита достаточно высоки; сепарация классифицированных порошков может быть применена для исследования вещественного состава сложных дисперсных систем — смесей порошков.

Выводы

1. Разработан метод исследования коэффициентов разделения и степени извлечения для сепарации смеси порошков твердых тел в поле тяжести в условиях подвижной и неподвижной среды на основе их функций распределения.

2. Предложен метод изучения вещественного состава смеси твердых тел сепараций классифицированных порошков в подвижной среде.

Всесоюзный институт минерального сырья
Москва

Поступила
5. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Richards Robert H. a. Boyd Dudley. Jr. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. **51**, 398, 1915; **41**, 396, 1910; **38**, 210, 1907.
2. W. Oseen, Arkiv. Mat. Astron. Physik. 9, 1, 1913.
3. S. Goldstein, Proc. Roy. Soc., London, A, 123, 225, 1929.
4. W. Budryk, Rev. Ind. Min., 16, 740, 1936.
5. H. Wadell, J. Franklin Inst., 217, 459, 1934.
6. П. В. Лященко. Гравитационные методы обогащения. Гостоптехиздат, 1940.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

П. П. Шорыгин

По химическим свойствам производные нафталина заметно отличаются от аналогичных производных бензола; положение заместителей играет при этом существенную роль. Различия в физических свойствах также легко поддаются наблюдению; однако в настоящее время отсутствует достаточная интерпретация наблюдаемых результатов.

Увеличение дипольных моментов нитронафталинов по сравнению с нитробензолом, увеличение констант диссоциации нафтойных кислот и нафтолов по сравнению, соответственно, с бензойной кислотой и фенолом и другие данные возбуждают интерес к вопросу о том, как изменяется состояние химических связей в ряду однотипных производных: метана, бензола, нафталина.

Молекулярные спектры могут дать в этой области интересные дополнительные сведения и помочь выяснению особенностей строения производных нафталина.

Мы рассмотрим здесь спектры комбинационного рассеяния света ряда ериватов нафталина, содержащих электроотрицательные замещающие руппы в α- и β-положениях, именно — спектры кетонов и нитросоединений.

Экспериментальные данные этой работы получены с помощью трехризменного спектрографа с дисперсией около 9 Å/мм в области 4400 Å. Точность измерения частот достаточно четких линий $\pm$ 1,0 см$^{-1}$. В отдельных случаях, где это было необходимо, были сделаны и более точные измерения ($\pm$ 0,5 см$^{-1}$). Возбуждение спектра комбинационного рассеяния инией линией ртути 4358 Å.

В табл. 1 приведены полученные значения частот (в см$^{-1}$) исследованных препаратов α- и β-нафтилкетонов. (В скобках — интенсивность линий в 10-балльной шкале).

Данные Манцони [1] для α-изомера (первый столбец) принципиально не отличаются от наших данных, полученных для технического продукта (второй столбец), но страдают довольно грубой неточностью и систематическими отклонениями в сторону уменьшения частот, достигающими 0 см$^{-1}$.

В спектре технического продукта некоторые частоты заключены в квадратные скобки. Эти частоты были точно равны частотам интенсивных линий β-изомера и некоторые из них, повидимому, вообще характерны именно для β-производных нафталина. Это дало основание считать, что соответствующие линии относятся (частично или полностью) к примеси β-изомера.

Изоляция α-изомера с помощью пикриновой кислоты (с применением двукратной перекристаллизации молекулярного соединения) действительно показала, что у очищенного α-изомера эти линии отсутствуют или имеют гораздо меньшую интенсивность (см. третий столбец табл. 1).

Судя по соотношению интенсивности линий, можно заключить, что препарат Манцони состоял почти наполовину из β-изомера. Наблюдавшаяся им линия 1620 принадлежала в основном β-нафтилкетону.

Из табл. 1 видно, что значение частоты валентного колебания карбонильной группы составляет у обоих кетонов около 1675 см$^{-1}$, т. е. на 8 см$^{-1}$ ниже, чем у ацетофенона, и на 35 см$^{-1}$ ниже, чем у ацетона.

Таблица 1

α-метилнафтилкетон			β-метилнафтилкетон *
Данные Манцони	Технический продукт	Очищенный продукт	
—	—	327 (0)	—
—	361 (1)	363 (2)	—
—	—	393 (0)	—
495 (1)	495 (2)	495 (2)	—
514 (2)	517 (5)	517 (5)	517,5(5)
555 (1)	564 (4)	563 (4)	—
673 (1)	683 (5)	683 (5)	—
—	[769 (3)]	—	769,5(4)
820 (1)	828 (4)	827 (4)	—
937 (1)	942 (3)	942 (3)	—
1013 (1)	1007 (4)	1008 (4)	—
—	1023 (2)	1025 (2)	1022 (3b)
1069 (1)	[1070 (3)]	1070 (1)	1070,0 (5)
—	1145 (2)	1145 (2)	—
—	—	1168 (1)	1196 (0)
1236 (1)	1240 (4)	1240 (4)	1230 (1)
—	—	1275 (1)	—
1365 (8)	1366 (10)	1366,0 (10)	—
1384 (6)	[1386,0 (8)]	—	1386,5 (10)
—	—	1392 (3)	—
1430 (1)	1435 (3)	1436 (3)	1435 (1)
1463 (1)	[1468 (4)]	1468 (2)	1468,0 (6)
1568 (3)	1574,0 (9)	1574,0 (9)	1576 (2)
—	1591 (0)	1592 (0)	1597 (2)
1620 (3)	[1627,5 (5)]	1619 (2)	1627,5 (7)
1668 (2)	1675 (5b)	1675 (5b)	1676 (5b)
—	3061 (4)	3062 (4)	3060 (4)

* Спектр расплавленного вещества был получен при 60°С. Т. пл. 52°.

Это различие частот, однако, еще не может служить основой для суждения о различиях в свойствах карбонильной группы и прежде всего потому, что приведенные данные относятся к чистым жидкостям; между тем частота карбонильной группы оказывается весьма чувствительной к междумолекулярному взаимодействию, которое может обусловить смещение полосы на 10—20 см$^{-1}$. Для того чтобы элиминировать влияние такого взаимодействия, следовало бы измерить частоты в спектрах паров, но в рассматриваемом случае это практически неосуществимо. Возникающее затруднение можно обойти изучением спектров растворов в индифферентных растворителях, обладающих минимальной диэлектрической постоянной, например в гексане. Как показано в другой нашей работе, спектры комбинационного рассеяния полярных соединений в подобных растворителях мало отличаются от спектров паров.

Измерение частот карбонильной группы интересующих нас соединений в разбавленных гексановых растворах дало результаты, сопоставленные в табл. 2.

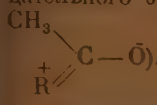
Таким образом частота у ацетофенона, действительно, значительно ниже, чем у ацетона, что, очевидно, связано прежде всего с уменьшением жесткости связи С=О. Переход к нафтилкетонам связан с дальнейшим, хотя и незначительным, снижением частоты на 3—4 см$^{-1}$. Столь небольшое изменение, конечно, не может быть надежно интерпретировано, но

Таблица 2

	Частота в $см^{-1}$
Ацетон	1723
Ацетофенон	1695
β-Нафтилкетон	1692
α-Нафтилкетон	1691

тот факт, что введение одной или нескольких неполярных насыщенных групп в орто-, мета- и пара-положения в производные бензола типа C_6H_5— X—Y и даже замыкание цикла между этими вводимыми группами (см. ниже) не приводит к существенному снижению характеристической частоты группы X—Y, позволяет полагать, что и замена бензольного ядра на нафталиновое не должна нарушить характеристичность колебания этой группы и что упомянутое выше снижение частоты на 3—4 $см^{-1}$ у нафтилкетонов, возможно, связано главным образом с небольшим снижением жесткости связи C=O (на величину порядка нескольких промиллей).

Очевидно, что разница в жесткости связей C=O у ацетофенона и нафтилкетонов очень мала и в соответствующих коэффициентах не превышает одного процента. Но существование небольшого различия правдоподобно и может быть связано с уменьшением кратности связи и ростом отрицательного заряда кислорода (увеличение роли резонансных структур



).

Правдоподобность предположения об уменьшении жесткости связи C=O подтверждается соответствием в изменении частот в спектрах комбинационного рассеяния и других параметров (в известной мере и в интенсивности соответствующих раман-линий). Так, в табл. 3 сопоставлены некоторые данные по физическим свойствам однотипных производных метана, бензола и нафталина: частоты (ν) и интенсивности (*I*) [2] полос карбонильной группы кетонов $RCOCH_3$ и нитрогруппы соединений RNO_2*

Таблица 3

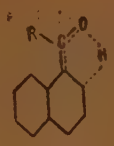
R	$RCOCH_3$		RNO_2			RCOOH	RNH_2	$RCOCH_3$
	ν	*I*	ν	*I*	μ	$K \cdot 10^5$	$N \cdot 10^{10}$	*P* (вольт)
CH_3	1723	15	1388	40	3,30	2	5.10^6	—1,80
C_6H_5	1695	250	1348	900	3,96	6,5	4	—1,39
β-$C_{10}H_7$	1691	550	1343	3500	4,36	6,8	1,3	—1,31
α-$C_{10}H_7$	1690	450	1336	2000	3,98	20	0,8	—1,29

(см. ниже), дипольные моменты (μ) нитросоединений RNO_2, константы диссоциации кислот RCOOH (*K*), константы основности аминов RNH_2 (*N*) и измеренные в одинаковых условиях восстановительные потенциалы [3] кетонов $RCOCH_3$.

Большая величина интенсивности полос у β-производных нафталина по сравнению с α-производными связана, очевидно, с более удлиненной конфигурацией системы кратных связей и с большей вероятностью актуальных электронных переходов.

* Приведенные в таблице результаты приближенного определения интенсивности линий комбинационного рассеяния несколько отличаются от данных в статье [2], являясь лучшим приближением.

Наличие в спектрах нафтилкетонов рядом с полосой C=O~1675 второй линии ~1620 см⁻¹ послужило для Манцони [1] основанием для выводов об образовании в молекулах нафтилкетонов внутримолекулярной водородной связи с карбонильным кислородом, которую он изображал формулой:



Эти выводы Манцони, однако, не подтверждаются нашими исследованиями. Не говоря уже о том, что интенсивная линия ~1620, найденная Манцони у α-изомера, в действительности принадлежала главным образом примеси β-изомера, отметим, что разница между частотами обеих линий (1675 и 1627) слишком велика для того, чтобы можно было объяснить ее влиянием соседнего водородного атома. Действительно, даже у молекул с несомненным наличием прочных внутримолекулярных водородных связей с атомами водорода гидроксильных групп (например, у салицилового альдегида), а также у молекул кетонов, образующих междумолекулярные водородные связи (например, при растворении в спиртах), снижение частоты CO не превышает 30—40 см⁻¹. Между тем при малой полярности связей C—H в нафталине образование водородных связей должно быть энергетически мало выгодным.

Действительно, измерения частот кетонов в нафталиновых растворах показали отсутствие каких-либо эффектов, характерных для случаев образования водородной связи и легко наблюдаемых в растворах кетонов в гидроксилсодержащих растворителях.

В табл. 4 приведены частоты CO ацетофенона в разбавленных растворах; в спиртах и кислотах полоса CO расширена и расщеплена на две компоненты; в нафталиновом растворе частота мало отличается от частоты бензольного раствора и полоса имеет небольшую ширину, так же как и в других индифферентных растворителях.

Таблица 4

Растворитель	Частота C=O ацетофенона
Гексан	1695
Четыреххлористый углерод	1691
Бензол	1691
Нафталин	1688
Нитробензол	1686
Метанол	1677 и 1690
Уксусная кислота	1667 и 1690
Дихлоруксусная кислота	1660 ± 15
Чистый ацетофенон	1683,2

Другим экспериментом, указывающим на ошибочность выводов Манцони, является исследование чувствительности частоты 1627 см⁻¹ к влиянию междумолекулярного взаимодействия, которое показало достаточное постоянство этой частоты в разных растворителях.

Между тем даже при наличии в молекулах прочной внутримолекулярной водородной связи с водородом гидроксильной группы, при раство-

рении вещества в гексане наблюдается характерное повышение частоты карбонильной группы, например, у салицилового альдегида на 3,5 см$^{-1}$. Это обстоятельство говорит в пользу того, что полоса в области 1630 не относится к полярной карбонильной группе (и, повидимому, принадлежит нафталиновому ядру). Действительно, ниже мы увидим, что она имеется и в спектре β-нитронафталина (1631 см$^{-1}$).

Так как в спектре α-нитронафталина полоса в области 1630 очень слаба, то вполне возможно, что интенсивная линия характерна именно для ряда β-производных, а у α-производных она или отсутствует или имеет малую интенсивность.

В спектрах нитронафталинов и нафтилкетонов можно было ожидать большого сходства. Такое сходство действительно наблюдается (см. табл. 5), но аналогию в изменении частот замещающих групп не удалось проследить везде с желательной точностью вследствие невозможности достаточно точного определения валентных частот нитрогруппы; последнее обстоятельство связано с тем, что эти частоты здесь, как и у очень многих нитросоединений, расщеплены.

Возможной причиной расщепления является Ферми-резонанс, но трудно допустить, что он является единственной причиной множественности линий в области частоты нитрогруппы и что в некоторых случаях случайные совпадения не создают впечатления расщепления. Тем не менее можно попытаться оценить в ряде случаев значение невозмущенных частот по данным частот и интенсивностей компонент расщепления. Так как невозмущенная частота обертона неизвестна, то это можно сделать, лишь пренебрегая величиной невозмущенной интенсивности обертона и принимая за величину невозмущенной частоты «центр тяжести» системы из компонент расщепления. Совпадение полученных таким образом величин с ожидаемыми должно послужить указанием в пользу правильности исходных предположений.

Обстоятельства усложняются тем, что в области 1360—1390 см$^{-1}$ расположена интенсивная полоса, характерная для всех производных нафталина; у α-производных она лежит ниже, чем у β-производных, а у смешанных имеет промежуточное значение (см. ниже 1,6- и 1,7-динитронафталины). У нафтилкетонов она имеет значение соответственно 1366 и 1386 см$^{-1}$. У α-нитронафталина в этой области лежит полоса 1363 см$^{-1}$; значительная ширина ее не позволяет исключить возможности того, что здесь эта полоса почти совпадает с одной компонентой расщепления частоты нитрогруппы, а другой компонентой является линия 1336, отнесение которой к нитрогруппе, основанное на оценке интенсивности, не вызывает сомнений (тогда для невозмущенной частоты нитрогруппы следовало бы принять значение около 1342 см$^{-1}$). Считая 1336 за частоту нитрогруппы, отмечаем, что она на 12 см$^{-1}$ ниже, чем у нитробензола. У β-нитронафталина наличие расщепления более очевидно и здесь для частоты можно принять значение $\sim$1343, лежащее между частотами нитробензола и α-изомера. Подобное соотношение частот, как мы видели, имеет место и у кетонов.

Из приведенных здесь данных видно, что значительное увеличение дипольного момента β-нитронафталина по сравнению с нитробензолом (на 0,4 D) едва ли может быть объяснено только изменением состояния связей в нитрогруппе и увеличением роли ионных резонансных структур

$\overset{+}{R} = \overset{+}{N}\begin{matrix}\diagup \bar{O} \\ \diagdown \bar{O}\end{matrix}$; возможно, что бо́льшая часть наблюдаемого эффекта связана с индукционным эффектом и более удлиненной конфигурацией системы взаимодействующих связей.

При введении в молекулу нитронафталина второй нитрогруппы наблюдаются специфические изменения частот, зависящие от взаимного распо-

ложения заместителей. 1,4-динитронафталин должен здесь проявить сходство с *p*-динитробензолом. Действительно, частота нитрогруппы этого динитронафталина равна 1355, т. е. выше, чем у мононитронафталинов и у нитробензола, и ближе к частотам алифатических нитросоединений (~1380). Это кажется естественным, так как конкуренция между обеими нитрогруппами должна приводить к ослаблению взаимодействия каждой из нитрогрупп с ненасыщенным кольцом и увеличению жесткости связей N—O. Однако это не единственная причина изменения частоты; наличие двух одинаковых групп у молекулы *p*-динитробензола и сходных с ней молекул должно привести к расщеплению частоты замещающей группы на две, из которых одна, активная в спектре комбинационного рассеяния (относящаяся к полносимметричному колебанию), должна быть немного выше, чем другая, активная в инфракрасном спектре.

У 1,5-динитронафталина мешающее действие двух нитрогрупп должно быть значительно слабее, чем у 1,4-изомера, и здесь, действительно, частота (1346) мало отличается от частоты нитробензола (1348). То же самое можно сказать и про другие динитронафталины, у которых нитрогруппы присоединены к разным половинам нафталинового ядра. В этих случаях частоты лежат лишь немного ниже, чем у нитробензола в том же растворителе.

В спектре 1,8-динитронафталина можно было ожидать повышения частоты вследствие нарушения обычного пространственного расположения нитрогрупп из-за их взаимного отталкивания. Близость полосы нафталинового ядра делает, однако, здесь интерпретацию спектра затруднительной.

Кроме частоты валентного симметричного колебания нитрогруппы в спектрах нитронафталинов, представляет интерес частота антисимметричного колебания, которая должна лежать в области 1500 — 1550 см$^{-1}$. Антисимметричное колебание разветвленной группы имеет достаточно «автономный» характер и частота его должна мало зависеть от конфигурации остальной части молекулы (см. [5]). Однако малая интенсивность соответствующих линий в спектрах комбинационного рассеяния затрудняет их обнаруживание и идентификацию и возбуждает интерес к инфракрасным спектрам поглощения.

Тем не менее важно отметить самый факт отсутствия в упомянутой области интенсивных линий комбинационного рассеяния, так как при одновременно наблюдаемой высокой интенсивности полосы симметричного колебания он указывает на сохранение характера соотношения интенсивностей обеих полос валентных колебаний. Между тем, появление и усиление неравноценности двух связей в разветвленной группе должно вести, вообще говоря, не только к увеличению расщепления колебательных частот (и, в частности, к снижению более низкой частоты), но и к резкому изменению соотношения интенсивностей обеих полос валентных колебаний в результате усиления более высокой (за счет увеличения среднего значения производной поляризуемости) и ослабления более низкой частоты. Вместо отношения порядка 10 : 1 можно было бы ожидать сильного изменения его вплоть до обратного. Правда, реальные обстоятельства в нашем случае гораздо сложнее. Изменение полярности связи N—O и условий сопряжения с ароматическим ядром может сильно изменить свойства поляризуемости, но в общих чертах вышесказанное все же не теряет силы.

Величина расщепления валентных частот нитрогруппы алифатических нитросоединений и нитробензола, которые надежно определены, вполне соответствует наличию двух одинаковых («полуторных») связей N—O. Приблизительное сохранение уровня частоты симметричного колебания у нитронафталинов и большая интенсивность соответствующей линии говорят здесь в пользу подобной же равноценности связей.

Таким образом, спектроскопическое исследование не подтверждает выводов о значительной неравноценности связей N—O нитрогруппы, полученных рентгенографическим путем (в частности, для 1,5-динитронафталина были найдены расстояния N—O около 1,19 и 1,10 Å [4]).

Из числа частот, характерных для всех производных нафталина, в исследованных соединениях можно наблюдать частоты в области 520, 1380, 1460, 1570 и др. Эти частоты сопоставлены в табл. 5*. В последнем столбце приведены приблизительные значения невозмущенной частоты нитрогруппы (напомним, что частота нитробензола равна 1348,3).

Таблица 5

	Характерные частоты производных нафталина*								Частота нитрогруппы
α-Нафтилкетон	517	683	1025	1145	1366	—	1574	—	—
α-Нитронафталин	516	—	1023	—	1365	—	1570	—	1336
β-Нафтилкетон	517	770	1022	—	1386	1468	1576	1629	—
β-Нитронафталин	516	769	1024	1142	1391	1458	—	1631	1343
1,3-Динитронафталин	510	—	—	—	1387	1437	—	1632	1344
1,4-Динитронафталин	—	—	—	—	1368	—	1573	—	1355
1,5-Динитронафталин	—	—	—	—	1358	—	1572	—	1346
1,6-Динитронафталин	—	—	—	—	1376	—	1585	1634	1346
1,7-Динитронафталин	—	—	—	—	1375	1448	1582	1637	1346
1,8-Динитронафталин	535	—	—	—	?	1435	1567	1623	?
Другие, ранее исследованные α-производные (среднее значение)	518	690	1020	1145	1375	—	1570	—	—
То же для β-производных	515	765	1020	1150	1385	1460	1575	-	-

Первые семь полос отмечались раньше в спектрах моногалоидо-производных, метилнафталинах и нафтолах. Линия в области 1630 включена здесь в таблицу; она наблюдается в спектрах всех исследованных нами β-производных и имеет большую интенсивность. У α-производных она либо совсем не обнаружена, либо едва заметна; зато у последних имеется отчетливая линия ~1580. У смешанных производных, содержащих заместители и в α- и в β-положениях, имеются обе линии, приблизительно одинаковой интенсивности.

В связи с исследованием нитронафталинов представляет большой интерес рассмотреть спектры нитротетралинов, имеющих сходные конфигурации углеродных скелетов.

Наличие у тетралина полос в области 1300—1400 см$^{-1}$ и множественность частот нитротетралинов в этой области затрудняет истолкование спектров последних; решение задачи, однако, облегчается путем определения интенсивности соответствующих раман-линий. У 5- и 6-нитротетралинов интенсивность полосы нитрогруппы должна быть очень велика и иметь величину такого же порядка, как у нитробензола (900 единиц) или *p*-нитротолуола (1300 единиц) [2]. Самая интенсивная линия 6-нитротетралина в рассматриваемой области (1346) удовлетворяет этому условию (ее интенсивность составляет около 1600 единиц) и, очевидно, относится к нитрогруппе; это отнесение подтверждается определением сме-

* В табл. 5 приведены цифры, относящиеся к разбавленным растворам в неполярных растворителях.

щения полосы в метанольном растворе, которое составляет около + 2 см$^{-1}$ и характерно для нитрогруппы. Соседняя, более слабая линия (1359) может относиться к остальной части молекулы или является второй компонентой расщепления. Так как они приблизительно в 4—5 раз слабее первой линии, то во втором случае истинное значение невозмущенной частоты должно составлять ~1349. В любом случае оно должно лежать в пределах 1346—1349 см$^{-1}$, т. е. очень близко к частотам нитробензола (1348) и *p*-нитротолуола (1346).

Частота и интенсивность полосы нитрогруппы 6-нитротетралина не дают указаний на большие аномалии в состоянии нитрогруппы и в характере связей N—O, которые могли бы объяснить весьма большой дипольный момент этого соединения (на 1 *D* больше, чем у нитробензола); налицо имеется лишь небольшое увеличение интенсивности и, возможно, снижение частоты, близкое к тому, которое наблюдается у *p*-нитротолуола. Наличие второго, насыщенного цикла во всяком случае не приводит здесь к значительному искажению спектра. Это нужно иметь в виду, оценивая понижение частоты у нитронафталина, где должно сказываться более сильное взаимодействие с ненасыщенным ядром.

У 5-нитротетралина наблюдается совсем иная картина. Здесь середина широкой полосы, заметно расщепленной на две компоненты, лежит в области 1355 см$^{-1}$, т. е. существенно выше, чем у нитробензола. В полном соответствии с этим находится и уменьшение интенсивности; последняя составляет всего 500 единиц. Эти данные являются указанием на некоторое нарушение компланарного расположения взаимодействующих кратных связей.

Частоты антисимметричных колебаний у обоих изомеров (повидимому, 1519 и 1527) не вполне надежно идентифицированы; однако нужно сказать, что приведенные значения вполне отвечают отмеченным выше особенностям спектров (напомним, что соответствующая частота нитробензола равна 1523).

В спектрах нитротетралинов и самого тетралина есть много общего. Частоты в области 800, 1200, 1580 повторяются и наблюдаются также в спектрах многих ортопроизводных бензола, например, у орто-ксилола. Судя по незначительной ширине следует предполагать, что линии 1089 и 1203 поляризованы.

Автор выражает глубокую благодарность Я. К. Сыркину за ценные советы.

Выводы

Исследование спектров комбинационного рассеяния показало отсутствие большой разницы в состоянии карбонильной и нитрогрупп у производных нафталина и бензола. Небольшое снижение частот у производных нафталина по сравнению с однотипными производными бензола больше у α-производных.

Исследование показало ошибочность выводов Манцони о наличии внутримолекулярной водородной связи в нафтилкетонах.

Сравнение спектров подтверждает приблизительную равноценность связей N—O в нитрогруппах нитронафталинов и позволяет обнаружить особенности взаимного влияния нитрогрупп в динитронафталинах при их различных положениях.

Исследованы спектры двух нитротетралинов.

В этой работе применены новые методы исследования спектров, основанные на определении интенсивности линий, определении влияния междумолекулярного взаимодействия на частоты, точном измерении частот, сравнении спектров, приблизительно эквивалентных спектрам паров.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Спектры комбинационного рассеяния нитропроизводных нафталина и тетралина.

Препараты исследовались в виде растворов в бензоле и других органических растворителях. (Области наложения на линии применявшегося растворителя были во всех случаях исследованы дополнительно с применением других подходящих растворителей.) Цифры означают частоты в $см^{-1}$. В скобках указаны относительные интенсивности по данным визуальной оценки в 10-балльной шкале. Обозначения: *b*—широкая, *s*—узкая, *d*—диффузная:

1) 1-нитронафталин, т. пл. 57°. Раствор в бензоле. 516(1), 598(0), 712(2), 792(2), 1023(0), 1261(1), 1336(6*b*), 1363(3*b*), 1392(0), 1570(4*s*), 1628(0).

2) 2-нитронафталин, т. пл. 77°. Раствор в бензоле. 460(1), 516(3*s*), 769(1), 801,0(3), 1024(0), 1083,0(4), 1142(1), 1333,5(7), 1348,5(10b), 1391,0(8), 1440(1), 1458,0(7*s*), 1530(2), 1607(0), 1631,0(8*s*).

3) 1,3-динитронафталин, т. пл. 147°. Раствор в бензоле. 510(0), 800(1), 1294(0), 1344(7), 1387(3), 1437(1), 1632(4).

4) 1,4-динитронафталин, т. пл. 134°. Раствор в бензоле. 1355(2), 1368(1), 1573(3*s*).

5) 1,5-динитронафталин, т. пл. 215°. Раствор в бензоле. 601(0), 712(0), 1346(3), 1358(1), 1408(0), 1572(2).

6) 1,6-динитронафталин, т. пл. 167°. Раствор в хлороформе. 460(0), 1341(3), 1352(4), 1376(3), 1585(2), 1610(1), 1634(2).

7) 1,7-динитронафталин, т. пл. 160°. Раствор в хлороформе. 1103(5), 1348(8*d*), 1375(6), 1448(2), 1506(0), 1538(1), 1582(1), 1637(3).

8) 1,8-динитронафталин, т. пл. 172,5°. Раствор в ацетоне. 500(1), 535 (3), 806 (2*s*), 1338 (2), 1356,0 (10*b*), 1435 (2*b*), 1531 (2), 1566,5 (10*s*), 1623 (1*b*).

9) 5-нитротетралин (1, 2, 3, 4-тетрагидро-5-нитронафталин), т. пл. 32,5°. Раствор в CCl_4. 346 (1), 803 (0), 1188 (3), 1218 (1), 1348 (6*d*), 1363 (5*d*), 1527 (1), 1573 (4*s*).

10) 6-нитротетралин (1, 2, 3, 4-тетрагидро-6-нитронафталин), т пл. 31.8°. Раствор в CCl_4. 729 (2), 800 (3), 907 (2), 1089,0 (6*s*), 1203,3 (7*s*), 1345,3 (10*b*), 1359,0 (6*s*), 1422 (2), 1431 (2), 1487 (1), 1519 (1), 1552 (0), 1587,0 (8), 1612,5 (5).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Manzoni-Ansidei, Boll. Sci. facoltà chim. ind., Bologna, 23, 1940.
2. П. Шорыгин, Журн. физ. хим. 21, 1125, 1947.
3. G. Scaramelli, Boll. Sci. facoltà chim., Bologna 3, 201, 1942.
4. Н. Севастьянов, Диссертация, Инст. им. Карпова, Москва, 1947.
5. Б. Степанов, Журн. физ. хим. 20, 917, 1946.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЖЕЛЕЗА В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Т. С. Гликман, Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая

Известно, что растворы солей трехвалентного железа, не обнаруживающие сколько-нибудь заметной фоточувствительности во всем доступном диапазоне видимого и ультрафиолетового света, подвергаются восстановлению уже на видимом свету в присутствии ряда органических соединений и, в частности, этилового спирта. Такое влияние органических добавок наблюдается практически у всех солей металлов побочных подгрупп периодической системы, в которых соответствующие катионы находятся в окисленной форме.

Эти эффекты, однако, с трудом поддаются интерпретации. По всем данным восстановлению иона сопутствует процесс окисления органического компонента. Так, например, при фотовосстановлении хлорного железа в этиловом спирте образуется, наряду с другими продуктами, уксусный альдегид [1]. Отсюда можно заключить, что кванты света вызывают в этих случаях окислительно-восстановительные процессы, в основе которых лежит электронный перенос от органической молекулы к положительному иону металла. Однако допущение при этих процессах электронного переноса в качестве непосредственного результата действия кванта света связано с существенными затруднениями. Дело в том, что спектры электронных переносов большинства гидратированных ионов расположены в коротковолновых участках спектра (обычно ниже 250 mμ) [2]. Между тем рассматриваемые процессы фотовосстановления проходят в близком ультрафиолете и даже в видимой области. В частности, полоса поглощения гидратированных ионов Fe^{+++}, которая может быть, согласно Рабиновичу [3], интерпретирована как спектр электронного переноса, имеет максимум у 240 mμ и, таким образом, сильно смещена в коротковолновую сторону относительно спектральной области процесса фотовосстановления.

Однако рассматриваемые процессы отличаются по существу от тех процессов, которые инициируются в спектрах электронного переноса гидратированных ионов. В последних электронный перенос осуществляется в комплексе «ион-гидратная оболочка». При этом молекулы воды гидратной оболочки выступают в роли акцепторов (при процессах фотоокисления ионов) или доноров электронов (при процессах фотовосстановления ионов). В присутствии же органических добавок мы фактически имеем дело с ассоциатами, в которых ион оказывается связанным с молекулами органического вещества, причем последним будет принадлежать роль доноров электронов. Как на это уже обратил внимание один из нас [2], замещение молекул воды в окружении иона другими молекулами может иметь своим результатом некоторое смещение спектра электронного переноса. В частности, внедрение в окружение иона в окисленной форме молекул органических веществ, более сложных по своей структуре и обладающих бо́льшими донорными свойствами, создает благоприятные условия для осуществления процесса фотовосстановления, так как электронный переход в этом случае значительно облегчен. Можно ожидать, таким образом, что

спектры электронных переносов такого типа комплексов будут смещены в длинноволновую сторону относительно соответствующих спектров электронного переноса гидратированных ионов.

До настоящего времени подобные смещения спектров электронного переноса, связанные с заменой одних аддендов другими, не являлись предметом исследования. С другой стороны, не может быть уверенности в том, что эти смещения будут столь значительными, чтобы ими можно было объяснить процессы фотовосстановления в видимой области.

С этой точки зрения рассматриваемые процессы нуждаются в детальном изучении, как кинетическом, так и спектральном. Эти исследования целесообразнее всего проводить в условиях, наиболее полно обеспечивающих возможность образования комплексов, в которых ион оказывается связанным с молекулами органического вещества. Такие условия мы имеем в неводных растворах.

В настоящей работе изложены результаты исследования спектров поглощения перхлората железа в этиловом спирте и в спиртоводной смеси. Выбор солей железа в качестве объекта исследования связан с тем, что спектры поглощения соответствующих водных растворов детально изучены сравнительно недавно в работах Кисса с сотрудниками [4], а также Рабиновича и Штокмайера [5]. Так как, по имеющимся данным, перхлоратные ионы не поглощают в доступном ультрафиолете [6] и не проявляют заметной склонности к комплексообразованию [7], то растворы перхлората железа представляются весьма удобным объектом для исследования интересующего нас эффекта.

Ближайшей целью исследования являлось установление характера тех ассоциатов, которые образует ион железа с молекулами растворителя, и связанных с этим изменений в положении полос электронного переноса.

Результаты исследования

Объектом спектральных измерений были спиртовые растворы десятиводного гидрата перхлората железа $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$. Растворение гидрата в спирте приводило неизбежно к некоторому обводнению раствора. Содержание воды в большинстве опытов увеличивалось также за счет подкисления 70%-ной хлорной кислотой. Таким образом, наши наблюдения относились к спиртоводным растворам. Следует, однако, иметь в виду, что содержание воды во всех подвергавшихся исследованию растворах было невелико. Это не относится к тем случаям, когда для исследования специально готовились спиртоводные смеси со значительным содержанием воды. Все исследование проведено с разбавленными растворами с целью исключения между растворенной солью и растворителем побочных процессов, неоднократно наблюдавшихся в концентрированных неводных растворах.

Спектры поглощения снимались на спектрографе Хильгера со значительной дисперсией в ультрафиолете (средняя модель). Спектрограф был снабжен фотометрическим приспособлением Шейбе — ромбом Альбрехта и вращающимся сектором. Источником света служила конденсированная железная искра. Для исследования светопоглощения в видимой области применялся фотоэлектрический спектрофотометр, сконструированный для этой цели в нашей лаборатории.

При исследовании спектра поглощения водных растворов перхлората железа Кисс с сотрудниками [4] обнаружили в ультрафиолете интенсивную полосу с максимумом у 240 *mμ*, приписанную ими гидратированным ионам железа. В связи с поставленной в работе задачей эта полоса должна была служить в наших опытах отправной точкой. Поэтому она была нами воспроизведена. Чтобы исключить возможность образования продуктов гидролиза, в присутствии которых могли бы получаться дополнительные

полосы этих носителей, перхлорат железа растворялся в 0,5-молярной хлорной кислоте.

На рис. 1 приведена полученная нами в указанных условиях полоса поглощения (кривая *I*). Значения коэффициентов поглощения, полученные нами для малых концентраций перхлората, варьировавших все же в широких пределах, очень хорошо совпадают с соответствующими данными Кисса с сотрудниками [4], полученными для 0,3-молярного раствора. Это обстоятельство, а также установленное этими авторами постоянство коэффициентов поглощения при различных съемках сильно подкисленных растворов, прямо указывает на то, что в рассматриваемых условиях имеется только один носитель поглощения — гидратированные ионы железа.

Кривая *II* на том же рисунке иллюстрирует ультрафиолетовое поглощение подкисленных растворов перхлората железа в этиловом спирте.

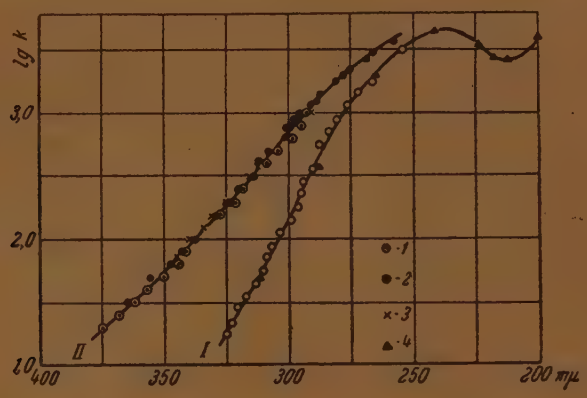


Рис. 1. Кривые поглощения перхлората железа в воде и в этиловом спирте.

I — водный раствор, *II* — спиртовый раствор. *1* — $HClO_4$ = 0,99 моль/л, $Fe(ClO_4)_3$ = 0,0059 моль/л, *2* — $HClO_4$ = 1,22 моль/л, $Fe(ClO_4)_3$ = 0,0059 моль/л, *3* — $HClO_4$ = 2,55 моль/л, $Fe(ClO_4)_3$ = 0,25 моль/л, *4* — данные Кисса и Абрагама

Она получена в результате ряда съемок, в которых варьировали как концентрации перхлората железа, так и кислотность раствора. Однако во всех случаях содержание хлорной кислоты было достаточно большим и безусловно исключало возможность сольволиза или гидролиза. Безукоризненное соблюдение закона Ламберта—Беера и независимость коэффициентов поглощения от содержания кислоты указывает на то, что наблюдаемой полосе соответствует только один носитель поглощения. Речь может итти лишь о сольватированных ионах железа. Не исключена, однако, возможность того, что мы имеем здесь дело с особого рода сольватами, в которые входят одновременно и молекулы спирта и молекулы воды. Такое предположение кажется правдоподобным ввиду хорошо известной склонности этих молекул к образованию водородной связи.

Начиная с 250 $m\mu$ отчетливо намечается максимум рассматриваемой кривой. Он, однако, не показан на рисунке. Дело в том, что максимум этот сильно размыт, что, в силу хорошо известных недостатков фотографического фотометрирования, затрудняет его локализацию. Замеряемые значения коэффициентов поглощения в участке ниже 250 $m\mu$ весьма близки по величине. Это, быть может, связано с мультиплетностью — наличием рядом нескольких невысоких максимумов. Однако, независимо от положения максимума, можно констатировать, что полоса поглощения

сольватированных ионов железа отчетливо смещена в длинноволновую сторону относительно полосы гидратированных ионов.

При снижении содержания хлорной кислоты в исследуемой смеси спектр поглощения претерпевает резкие изменения. Они иллюстрируются кривыми рис. 2.

Как видно из этих данных, уменьшение кислотности раствора приводит к усилению светопоглощения в длинноволновых участках спектра. Увеличение коэффициентов поглощения может быть, вообще говоря, констатировано по всему спектру. Однако этот эффект выражен лишь в весьма малой степени в коротковолновых частях кривых поглощения. Зато он весьма резко выступает в их длинноволновых ветвях. Таким образом, получается как бы общее смещение спектра раствора в длинноволновую сторону. Оно оказывается тем большим, чем меньше содержание свободной хлорной кислоты.

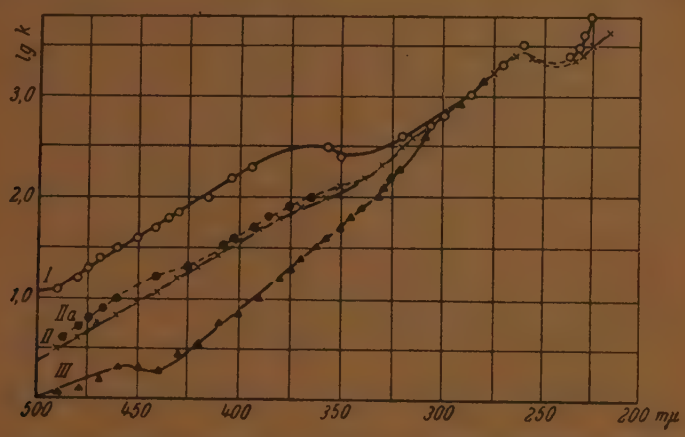


Рис. 2. Кривые поглощения перхлората железа в этиловом спирте при различной кислотности

I — $HClO_4$ = 0,15 моль/л
II — $HClO_4$ = 0,50 „
III — $HClO_4$ = 0,99 „
} $Fe(ClO_4)_3$ = 0,0059 моль/л

IIa — $HClO_4$ = 0,50 моль/л } $Fe(ClO_4)_3$ = 0,059 моль/л

Влияние реакции среды на спектр поглощения спиртовых растворов настолько отчетливо, что оно обнаруживается и без спектрального исследования. В то время как сильно подкисленные растворы перхлората железа почти прозрачны для всего видимого света, слабо подкисленные растворы имеют отчетливо желтую окраску, углубляющуюся при дальнейшем снижении кислотности раствора.

Как уже было указано выше, растворы для съемок всегда содержали некоторое количество воды. Чтобы установить, в какой мере это обстоятельство сказывается на спектре, были получены и исследованы кривые поглощения перхлората железа в спиртоводных смесях с различным содержанием воды. Соответствующие данные приведены на рис. 3. Они показывают, что уменьшение содержания воды оказывает такое же влияние на спектр, как и уменьшение кислотности: так же как и в этом последнем случае, наблюдается общее нарастание коэффициентов поглощения. Оно очень резко выражено лишь в длинноволновых участках спектра и весьма незначительно в участках спектра, близких к максимуму.

По своему характеру кривые рис. 2 и 3 резко отличаются от кривой поглощения, приписанной выше сольватированным ионам железа. На про-

тяжении почти 250 $m\mu$ не удается констатировать ни одного отчетливого максимума. Точнее, эти максимумы скрыты в общем фоне поглощения и не поддаются расчленению. Такая картина спектра не дает оснований для каких-либо определенных суждений о носителях поглощения. Можно, однако, с полной уверенностью утверждать, что речь может итти не об одном, а о многих носителях, и что наблюдаемая картина представляет собою результат суперпозиции полос ряда объектов поглощения.

В коротковолновых участках кривых, более близких к максимуму, ответственными за поглощение света являются сольватированные ионы железа. Это следует из ряда данных. Коэффициенты поглощения в этих участках очень мало отличаются от соответствующих значений на кривой *II* рис. 1. Изменения кислотности и содержания воды почти не сказываются на положении этих коротковолновых ветвей. Не обнаруживается также никаких отклонений при изменении концентрации перхлората железа.

Однако чем дальше в сторону длинных волн, тем больше сказывается влияние этих факторов. Отчетливо начинают здесь намечаться отклоне-

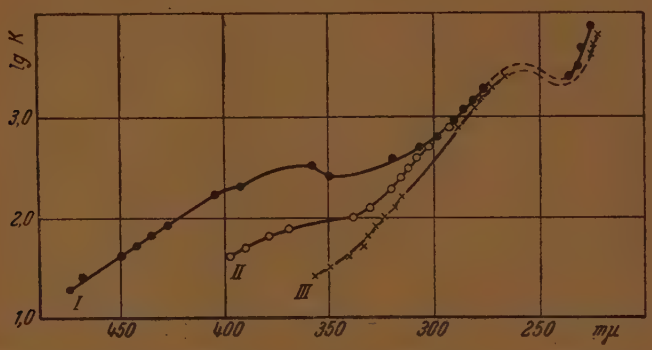


Рис. 3. Кривые поглощения перхлората железа в спиртоводных смесях

I — 98% спирт } $Fe(ClO_4)_3$ — 0,0059 моль/л
II — 85% спирт } $HClO_4$ — 0,15 моль/л
III — 50% спирт }

ния от закона Ламберта—Беера. Так, сравнительно незначительные изменения концентрации перхлората в растворе, содержащем 0,15 мол/литр хлорной кислоты, приводят к заметным изменениям коэффициентов поглощения, как это видно из сопоставления кривых *II* и *II*а на рис. 2. Еще резче, как это уже отмечалось, сказываются на спектре изменения кислотности и содержания воды. Все это говорит о том, что чем дальше в сторону длинных волн, тем больше на полосу сольватированных ионов железа накладывается влияние поглощения носителей иного типа.

Из полученных данных можно заключить, что светопоглощение спиртовых и спиртоводных растворов перхлората железа в длинноволновых участках спектра обязано каким-то ассоциатам, комплексам, концентрация которых тем больше, чем меньше кислотность раствора и чем выше в смеси содержание спирта. Это могут быть либо продукты сольволиза типа $[Fe(C_2H_5O)_n]^{(3-n)+}$, либо катионы основного характера типа $[Fe(OH)_n(C_2H_5OH)_{6-n}]^{(3-n)+}$, либо и те и другие одновременно. Вполне естественно полагать, что эти принадлежащие к одному типу продукты сольвогидролиза обладают близкими и однотипными максимумами. Этим можно объяснить почти полное слияние полос поглощения, приводящее к сплошному фону во всей видимой области.

Обсуждение результатов

Полученные результаты несколько проясняют вопрос о природе фотоактивной компоненты в фотохимической реакции восстановления ионов железа в присутствии этилового спирта. В коротковолновом ультрафиолете поглощают свет сольваты ионов железа. В более длинноволновых участках спектра поглощают продукты сольвогидролиза. Полосы поглощения и тех и других носителей смещены в длинноволновую сторону относительно полосы гидратированных ионов. В этом, повидимому, кроется основная причина смещения порога светочувствительности солей железа при наличии добавок спирта.

Принципиально важным является вопрос о причинах смещения в длинноволновую сторону спектров растворенных ионов при замене растворителя — воды — на этиловый спирт. Ответ на этот вопрос может быть дан в свете концепции спектров электронного переноса, которая может быть с достаточным основанием применена к коротковолновой полосе гидратированных ионов железа (кривая *I*, рис. 1) [3]. Для описания механизма фотопроцесса на ионах железа мы можем воспользоваться схемой, аналогичной той, какая была предложена А. и Л. Фаркас для процессов фотоокисления [8] и которая получила экспериментальные подтверждения [9].

Собственно первичный акт представляет собой электронный перенос от молекул воды гидратной оболочки к ионам железа, приводящий к образованию активного промежуточного состояния Fe^{++}, H_2O^+.

$$Fe^{+++},H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{++},\ H_2O^+. \qquad (1)$$

Этот активный продукт самопроизвольно распадается, причем освобождающиеся свободные гидроксилы, рекомбинируя попарно, образуют кислород и воду

$$Fe^{++},H_2O^+ \rightarrow Fe^{++} + H^+ + OH$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O + O.$$

Тот факт, что до настоящего времени при облучении соответствующих растворов в обычных условиях не был обнаружен кислород, не может служить возражением против этой схемы. Хорошо известно, что реакции рассматриваемого типа сопровождаются обратными темновыми процессами, сильно снижающими квантовый выход [9]. В частности, в случае ионов железа вероятность этих обратных процессов, как это показал Рабинович [3], должна быть особенно велика.

С такой точки зрения наблюденное нами смещение полосы становится совершенно понятным. Энергия, необходимая для осуществления электронного переноса в сольватированном ионе с алкоголятной оболочкой, должна быть меньше той, какая вызывает аналогичный процесс у гидратированных ионов. На это в первую очередь указывает значительно меньшая величина ионизационного потенциала спирта по сравнению с водой (ионизационный потенциал H_2O равен 289 ккал/моль, а C_2H_5OH — 247 ккал/моль [10]). Поэтому спектр электронного переноса сольватированных ионов смещен в длинноволновую сторону. С другой стороны, бо́льшая сложность молекул спирта должна благоприятствовать распаду промежуточного комплекса Fe^{++}, $C_2H_5OH^+$. Это также является важным фактором, способствующим осуществлению реального фотохимического процесса.

Приведенные соображения могут объяснить природу процессов фотовосстановления в сравнительно узком участке спектра, соответствующем поглощению сольватированных ионов железа (кривая *II*, рис. 1). Попытка такого же подхода к более длинноволновым полосам, принадлежащим, по нашим данным, продуктам сольвогидролиза, была бы в настоящее время преждевременной. Следует, однако, заметить, что введение OH^--ионов

в комплекс должно, вообще говоря, сильно смещать в красную сторону полосы электронного переноса (потенциал ионизации OH^--ионов равен 111 ккал/моль [11]). Такое красное смещение многократно констатировалось у гидроксилсодержащих катионов.

Вопрос о природе процессов фотовосстановления ионов в длинноволновых участках спектра не может быть решен одним спектральным методом. Также открытым еще остается вопрос о деталях механизма процесса в ультрафиолете. Для решения этих вопросов должны быть привлечены другие методы исследования и, в частности, кинетические.

Выводы

1. Получены и исследованы спектры поглощения перхлората железа в этиловом спирте.

2. Установлено, что ультрафиолетовая полоса поглощения ионов трехвалентного железа, наблюдаемая в спектре спиртового раствора перхлората железа, смещена в длинноволновую сторону относительно соответствующей полосы в спектре водного раствора. Это наблюдение интерпретировано в свете теории спектров электронного переноса.

3. Установлено, что понижение кислотности раствора, так же как и увеличение содержания спирта в смешанном спиртоводном растворителе, заметно усиливает светопоглощение в длинноволновых участках спектра.

4. Высказаны соображения о природе фотоактивной компоненты реакции фотовосстановления ионов трехвалентного железа в спиртовом растворе.

Академия Наук УССР
Институт Физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Лаборатория фотохимии
Киев

Поступила
25.X.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Benrath, Zschr. phys. Chem. **74**, 115, 1910; C. Neuberg. Bioch. Zschr. **29**, 279, 1910; **67**, 59, 1921.
2. Б. Даин. Успехи химии **15**, 539, 1946.
3. E. Rabinowitsch, Rev. Mod. Phys. **14**, 112, 1942.
4. A. Kiss, J. Abraham u. I. Hegedus, Zschr. anorg. Chem. **244**, 98, 1940.
5. E. Rabinowitsch a. W. Stockmajer, Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 335, 1942.
6. H. Fromherz u. W. Menschick, Zschr. phys. Chem. **B. 3**, **1**, 1929.
7. K. Fujans, Zschr. Kryst. **66**, 321, 1928; H. Fromherz u. Kun-Hou-Lih, Zschr. phys. Chem. **A. 153**, 321, 1931.
8. A. Farkas a. L. Farkas, Trans. Farad. Soc. **34**, 113, 1938.
9. Б. Даин, Б. Куцая и Э. Либерзон. Журн. физ. хим. **17**, 226, 1943.
10. T. Sugden, A. Walsh a. W. Price, Nature **148**, 372, 1941; D. Stevenson a. Y. Hipple, Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 2769, 1942.
11. J. Weiss, Trans. Farad. Soc. **31**, 966, 1935.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин

При измерении дипольных моментов в растворах мы имеем дело с бинарной системой, особенность которой состоит в том, что одно вещество является бездипольным. При этом в случае разбавленного раствора взаимодействие дипольных молекул между собой крайне незначительно, а взаимодействие дипольной молекулы с окружающими бездипольными молекулами растворителя мало влияет на величину измеряемого момента. Это означает, что молекулы растворителя почти не мешают дипольной молекуле ориентироваться во внешнем электрическом поле. Необходимость пользоваться бездипольным растворителем сильно ограничивает возможность измерения дипольных моментов, поскольку есть очень много дипольных веществ, крайне мало растворяющихся в таких веществах, как бензол и др.

В связи с этим представляет интерес исследование бинарных систем, когда оба компонента дипольны.

Ориентационная поляризация при этом резко меняется, так как дипольные соседние молекулы мешают ориентации во внешнем поле. Прежде всего надо выяснить, как влияют разные дипольные растворители на ориентационную поляризацию растворенного вещества. Этому вопросу посвящены работы ряда авторов. В настоящей работе рассматривается диэлектрическое поведение одного дипольного вещества в десяти растворителях, из которых девять являются дипольными.

Экспериментальная часть

Были измерены диэлектрические константы ацетона в следующих растворителях: бензоле, диоксане, диэтиловом эфире, изоамилацетате, этилбензоате, этилацетате, диэтилмалонате, метилсалицилате, первичном изоамиловом спирте, диметилэтилкарбиноле.

Молярная доля ацетона варьировала в пределах от нуля до 0,4.

Измерение диэлектрической постоянной производилось при 25° по методу биений. Колебания температуры не превышали $\pm 0{,}05°$. Жидкостный конденсатор имел два серебряных цилиндра с расстоянием в 1 мм между ними. В зависимости от величины диэлектрической постоянной применялись жидкостные конденсаторы с воздушной емкостью, равной 20, 10 и 4 см.

Все операции с гигроскопичными веществами, например наполнение колбы для взвешивания, наполнение жидкостного конденсатора и пикнометра, выполнялись в ящике специальной конструкции в атмосфере сухого воздуха.

Исследуемые вещества

Ацетон. Чистый препарат «для анализа» сушился над прокаленным K_2CO_3 и дважды перегонялся. Для работы использовалась фракция, имевшая температуру кипения в пределах 0,1°. Пробы на присутствие CH_3OH и альдегидов дали отрицательный результат. Ацетон периодически снова сушился над K_2CO_3 и снова перегонялся. Температура кипения 55,7—55,8° при $P = 750$ мм.

Бензол. Для очистки бензола от тиофена и для удаления сульфоновых кислот бензол попеременно встряхивался с конц. H_2SO_4 и с 10% раствором KOH до тех пор,

пока слой H_2SO_4 имел лишь слабожелтую окраску, после чего бензол промывался водой.

Проба на тиофен и сернистые соединения показала отсутствие указанных соединений. Далее, бензол сушился над прокаленным $CaCO_3$ и металлическим натрием на протяжении 6 месяцев, дважды перегонялся над металлическим натрием и сохранялся над натрием. Температура кипения 80,2—80,3° при P = 755,3 мм.

Диоксан. Технический продукт очищался по методу Эйгенбергера. После того как был получен относительно чистый продукт, применялось попеременное с обратным холодильником кипячение с HCl и с Na до тех пор, пока при кипячении с Na диоксан оставался бесцветным. Затем диоксан дважды перегонялся над натрием с арбузовским дефлегматором; кроме того, два раза вымораживался небольшими количествами в присутствии натрия и сохранялся в атмосфере сухого воздуха. Перед каждым опытом диоксан снова вымораживался. Температура плавления 11,6—11,7°, температура кипения 101,0—101,2° при P = 743 мм.

Диэтиловый эфир промывался раствором K_2CO_3 и водой, потом сушился над прокаленными $CaCl_2$ и Na и два раза перегонялся над Na. В работе применялась фракция, кипевшая в пределах 0,1°. Температуре кипения 34,2 ± 0,05 при P = 759 мм.

Сложные эфиры — изоамилацетат, этилацетат, этилбензоат и диэтилмалонат фирмы Кальбаум — очищались последовательным встряхиванием с раствором Na_2CO_3 и $CaCl_2$ и водой, после чего сушились над безводным Na_2SO_4 от 15 дней до одного месяца. Все эфиры перегонялись по 2 раза или с большим дефлегматором или в вакууме.

Изоамилацетат. Температура кипения 138,7—139,3° при P = 755 мм.

Этилацетат. Температура кипения 76,0—76,2° при P = 735 мм.

Диэтилмалонат. Температура кипения 104,0—105° при P = 24 мм.

Этилбензоат. Температура кипения 96—96,2° при P = 15 мм.

Ортометилсалицилат промывался несколько раз раствором $NaHCO_3$ и затем водой, сушился над безводным Na_2SO_4 20 дней и перегонялся 2 раза под уменьшенным давлением. Температура кипения 102,3° при P = 15—16 мм.

Изоамиловый алкоголь (первичный) сушился над прокаленным K_2CO_3, затем над металлическим кальцием в продолжение месяца, перегонялся 2 раза с арбузовским дефлегматором. Температура кипения 130,4° при P = 748 мм. Диметилкарбинол сушился над Ca, перегонялся 2 раза с арбузовским дефлегматором, температура кипения 101,5—101,9° при P = 756 мм.

Результаты измерений

В приводимых таблицах приняты следующие обозначения:

f — молярная дробь ацетона,

ε — диэлектрическая постоянная раствора,

d — плотность раствора,

P — поляризация раствора,

$P_{эл.}$ — электронная поляризация (рефракция),

$P_{ор.}$ — ориентационная поляризация,

$P_{ор.\infty}$ — ориентационная поляризация при бесконечном разбавлении.

Прежде всего были измерены диэлектрическая постоянная и плотность применяемых чистых растворителей и рассчитаны их поляризации.

Таблица 1

Растворитель	ε	d_{25}^{25}	P	$P_{эл.}$	$P_{ор.}$
Бензол	2,271	0,8742	26,59	26,19	—
Диоксан	2,2271	1,0290	24,00	21,76	2,24
Диэтиловый эфир	4,2204	0,7088	54,43	22,32	32,11
Изоамилацетат	4,7890	0,8686	83,70	36,06	47,64
Этилбензоат	5,9860	1,0443	89,67	41,58	48,09
Этилацетат	6,000	0,8964	61,42	22,21	39,21
Диэтилмалонат	7,8707	1,0552	105,60	37,60	68,00
Метилсалицилат	9,5329	1,1805	95,30	38,49	56,82
Изоамиловый спирт	14,7334	0,8076	107,59	26,74	80,85
Диметилэтилкарбинол	5,6903	0,8059	99,79	26,70	73,09

Диэлектрические константы растворов приведены в табл. 2. В последнем столбце приведены значения $P_{ап.ор.}$

Таблица 2

	f	ε	d	$P_{раствора}$	$P_{ацетона}$
Ацетон в бензоле $P_{ор_\infty} = 160,0$ см³	0,0099	2,3857	0,8742	28,13	158,61
	0,0283	2,5831	0,8723	30,67	151,19
	0,0437	2,7550	0,8720	32,68	147,80
	0,0508	2,8369	0,8714	33,57	146,57
	0,0625	2,9556	0,8702	34,83	141,08
	0,1222	3,6286	0,8659	40,88	126,75
	0,1583	4,0851	0,8634	43,97	119,79
	0,2070	4,6914	0,8596	47,39	110,64
	0,3049	6,0213	0,8514	52,90	96,56
	0,4109	7,5107	0,8438	56,61	83,38
Ацетон в диоксане $P_{ор_\infty} = 160,4$ см³	0,0070	2,2959	1,0271	25,80	159,80
	0,0218	2,4673	1,0246	28,03	155,02
	0,0352	2,6185	1,0223	29,83	150,80
	0,0728	3,0602	1,0156	34,56	142,28
	0,1247	3,6736	1,0078	39,43	125,84
	0,1453	3,9566	1,0062	41,29	122,45
	0,2671	5,6175	0,9777	49,63	100,94
	0,3303	6,5700	0,9635	52,72	93,10
Ацетон в диэтиловом эфире $P_{ор_\infty} = 110$ см³	0,0146	4,4280	0,7103	55,44	107,59
	0,0260	4,5560	0,7109	56,20	105,25
	0,0526	4,3399	0,7126	57,70	100,49
	0,0830	4,2043	0,7146	59,41	98,23
	0,1317	5,7309	0,7175	61,38	92,84
	0,2050	6,7197	0,7226	64,27	86,25
	0,2094	6,7891	0,7231	64,42	86,00
	0,2802	7,7169	0,7279	66,09	79,87
	0,3569	8,8290	0,7335	67,37	74,54
Ацетон в изоамилацетате $P_{ор_\infty} = 84,5$ см³	0,0101	4,8287	0,8679	83,58	83,56
	0,0220	4,8992	0,8674	83,74	82,18
	0,0460	5,0429	0,8665	84,01	80,37
	0,0829	5,2779	0,8648	84,37	78,76
	0,2062	6,1610	0,8592	84,83	73,32
	0,2769	6,7497	0,8555	84,60	71,56
Ацетон в этилбензоате $P_{ор_\infty} = 80,0$ см³	0,0131	5,9861	1,0420	89,15	76,94
	0,0171	6,0188	1,0424	89,17	76,79
	0,0512	6,2154	1,0376	88,94	69,83
	0,1142	6,6743	1,0293	88,69	69,44
Ацетон в этилацетате $P_{ор_\infty} = 73$ см³	0,0148	6,1383	0,8952	61,81	72,18
	0,0288	6,2626	0,8939	62,14	70,53
	0,0[illegible]4	6,6007	0,8907	63,01	68,53
	0,0771	6,6845	0,8897	63,10	67,08
	0,2769	8,6689	0,8723	65,73	60,85
Ацетон в диэтилмалонате $P_{ор_\infty} = 61$ см³	0,0108	7,9197	1,0534	105,28	60,69
	0,0268	8,0134	1,0517	104,80	59,74
	0,0484	8,1223	1,0488	104,10	58,42
	0,1262	8,6008	1,0388	101,64	57,97
	0,1735	8,9221	1,0338	99,91	56,75

Продолжение табл. 2

	f	ε	d	$P_{раствора}$	$P_{ац.\ ор.}$
	0,2486	9,4510	1,0268	96,80	54,21
	0,3470	10,2066	1,0150	92,65	52,16
Ацетон в метилсалицилате $P_{ор_\infty} = 56$ см³	0,0134	9,6171	1,1776	96,44	56,01
	0,0174	9,6379	1,1767	94,88	55,43
	0,0215	9,6751	1,1760	94,80	55,72
	0,0455	9,8296	1,1707	94,22	55,41
	0,1229	10,3221	1,1533	92,17	53,68
Ацетон в изоамиловом спирте $P_{ор_\infty} = 35,8$ см³	0,0137	14,6405	0,8073	89,00	36,10
	0,0451	14,4399	0,8068	87,90	37,40
	0,0642	14,3621	0,8064	87,27	38,40
	0,0848	14,2664	0,8060	86,57	38,73
	0,1445	14,0626	0,8049	84,62	39,37
	0,2704	24,0341	0,8033	80,93	41,56
	0,3520	14,1295	0,8012	78,76	42,76
	0,4602	14,6118	0,7993	76,14	44,28
	0,5789	15,4088	0,7971	73,41	45,53
Ацетон в диметилэтилкарбиноле $P_{ор_\infty} = 159$ см³	0,0166	6,0852	0,8059	68,37	152,02
	0,0167	6,0688	0,8059	68,29	147,44
	0,0332	6,4712	0,8058	69,81	145,10
	0,0501	6,8366	0,8055	71,01	136,93
	0,0643	7,1042	0,8054	71,73	129,19
	0,2088	9,2611	0,8027	74,78	89,37

$$P_{ац} = \frac{P_{ор.раствора} - f_1\ P_{ор.\ чистого\ растворителя}}{f},$$

где f_1— молярная доля растворителя.

Обсуждение результатов

Во всех исследованных системах диэлектрическая постоянная растет с увеличением молярной доли ацетона. Исключение составляет раствор ацетона в амиловом спирте. В этом случае ε раствора проходит через минимум при молярной доле ацетона примерно в 0,2.

В бензольном растворе ориентационная поляризация ацетона, экстраполированная к бесконечному разбавлению, равна 160 см³. В диоксане эта величина равна 160,4. Это отвечает дипольному моменту 2,77 D.

В случае дипольного растворителя невозможно выделить ту часть поляризации, которая относится к одному компоненту. Для того чтобы оценить ход поляризации и иметь возможность экстраполяции к бесконечному разбавлению, мы приводим величину, указанную в последнем столбце таблицы.

Интересно отметить, что полученная таким образом величина для ацетона в диметилэтилкарбиноле растет от 89,37 при f ацетона = 0,208 до 152,02 при f =0,016. Экстраполируя к бесконечному разбавлению, находим $P_{ор._\infty}$ для ацетона в этом растворителе 159 (при этом для рефракции ацетона взята величина 16,15 см³). Для дипольного момента ацетона получается 2,76 D, т. е. практически такая же величина, как в бензоле и диок-

сане. Этот факт стоит того, чтобы быть отмеченным. В данном случае измерение момента в дипольном растворителе дает такое же значение, как и в бездипольном. Возможно, это объясняется тем, что в диметилэтилкарбиноле полярная группа OH экранирована группами CH_3. Вследствие этого полярная группа C=O в ацетоне не подходит близко к гидроксильной группе спирта и молекула ацетона почти свободно ориентируется во внешнем электрическом поле. Представляет интерес Д. К. ряда других веществ в $(CH_3)_2C_2H_5COH$ и проверка, будут ли в других случаях получены такие же значения поляризации, как в бензоле. Если так, то диметилэтилкарбинол мог бы служить средой для измерения дипольных моментов. Следует учесть, что в этом растворителе растворимость больше, чем в бензоле.

Существуют формулы, которые связывают Д. К. чистой жидкости с ее дипольным моментом. Следует упомянуть, прежде всего, формулу Онзагера [1]:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2+2)^2} = \frac{4}{9}\frac{\pi N m^2}{kT}, \tag{1}$$

где n — коэффициент преломления, N — число Авогадро, m — дипольный момент, k — константа Больцмана и T—абс. температура.

Укажем также на формулу Сыркина [2]

$$\frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} - R}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2} = \frac{4}{9}\frac{\pi N m^2}{kT}, \tag{2}$$

где R — означает рефракцию, а $\frac{M}{d}$ — объем граммолекулы.

В табл. 3 приведены значения ε, R, значения m по формулам Сыркина, Онзагера и в последнем столбце опытный момент, определенный в бензоле. Как видно, в большинстве случаев (за исключением диэтилового эфира) вычисленный по Д. К. чистой жидкости момент близок к опытному значению, полученному при измерении в бездипольных растворителях.

Это указывает на то, что формулы (1) и (2) могут быть использованы для вычисления дипольных моментов. Для ассоциированных жидкостей, например для изоамилового спирта, обе формулы неприменимы.

В связи с этим представляет интерес применить формулу Сыркина для бинарной смеси. В этом случае формула имеет вид (3).

Таблица 3

Вещество	ε	R_D	$m.10^{18}$ по ф-ле (2)	$m.10^{18}$ по ф-ле (1)	$m.10^{18}$ опытной в бензоле
Изоамилацетат	4,789	36,06	1,77	1,82	1,82
Этилбензоат	5,986	41,58	1,86	1,94	~1,85
Этилацетат	6,000	22,21	1,73	1,76	1,81
Диэтилмалонат	7,87	37,60	2,46	2,52	2,54
Метилсалицилат	9,533	38,49	2,34	2,46	2,40
Диэтиловый эфир	4,22	22,31	1,45	1,45	1,2
Диметилэтилкарбинол	5,69	26,71	1,7	1,75	1,7
Изоамиловый спирт	14,733	26,74	3,04	3,0	1,8

$$\frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{M_1f_1+M_2f_2}{d_{12}}-R_1f_1-R_2f_2}{1-\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)^2}=\frac{4\pi N}{9kT}(m_1^2f_1+m_2^2f_2). \qquad (3)$$

Ниже в табл. 4 приведены значения ориентационной поляризации ацетона в изоамилацетате, вычисленные по формуле (3).

Таблица 4

f ацетона	$\frac{4\pi N}{9kT}(m_1^2f_1+m_2^2f_2)$	$P_{ор}$ ацетона
0,0220	70,71	160,1
0,0460	72,94	161,3
0,0829	76,33	161,3
0,2062	88,13	163,1
0,2769	95,19	164,5
		162,4

Для дипольного момента ацетона по формуле (3) получается значение 2,79. Однако при слишком малых концентрациях формула (3) может давать не удовлетворительные значения для момента. Кроме того, она применима не ко всем растворителям.

Существуют разные эмпирические формулы, связывающие экстраполированную к бесконечному разбавлению поляризацию данного вещества с Д. К. растворителя. Так, Дженкинс [3] указывает на линейную зависимость поляризации от обратного значения Д. К. растворителя. Другая формула принадлежит Франку, который нашел линейную зависимость $\sqrt{p}$ от $\frac{1}{\varepsilon}$.

Проверка обеих формул для наших данных показала, что они применимы лишь для однотипных растворителей, например для сложных эфиров. Но эти формулы не являются общеприменимыми.

Известно, что для большинства веществ эффективная ориентационная поляризация чистой жидкости, т. е.

$$P_{эфф}=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{M}{d}-R,$$

(где R—рефракция) меньше, чем ориентационная поляризация того же вещества в газе или в разбавленном растворе в бензоле, т. е. величины

$$P_{ид}=\frac{4\pi Nm^2}{9kT}.$$

Это объясняется тем, что в чистой жидкости влияние соседних молекул тормозит ориентацию во внешнем поле.

Опыты показывают, что обратное имеет место в случае изоамилового спирта и диметилэтилкарбинола, где $P_{эфф}$ соответственно равны 80, 85 и 73,09, а $P_{ид}$ 67,5 и 60,2. Это однозначно показывает, что в этих спиртах имеются ассоциированные молекулы с повышенным значением момента.

Имеет смысл сопоставить значения ориентационной поляризации ацетона в однородных растворителях (например, сложных эфирах) в зависимости от значения $P_{ид}$ и $P_{эфф}$ этих веществ.

Наши данные показывают, что есть линейная зависимость между $\frac{P_{эфф}}{P_{из}}$ и значением ориентационной поляризации ацетона, экстраполированной к бесконечному разбавлению.

Выводы

1. Измерены диэлектрические константы растворов ацетона в десяти растворителях в большом интервале концентраций.

2. Найдено, что ориентационная поляризация ацетона в диметилэтилкарбиноле, экстраполированная к бесконечному разбавлению, близка к значению этой величины в бездипольных растворителях.

3. Показана применимость формул Онзагера и Сыркина для чистых жидкостей.

4. Рассмотрена применимость формулы Сыркина для бинарной смеси.

5. Существующие формулы, связывающие диэлектрическую константу растворителя с ориентационной поляризацией растворенного вещества, применимы только к однородным растворителям (например, сложным эфирам), но не имеют общего значения.

Институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
15.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Onsager, Journ. Am. Chem. Soc. 58, 1486, 1936.
2. Я. К. Сыркин, ДАН, 35, 45, 1942.
3. H. Jenkins, Nature, 133, 106, 1934.

ПРАВИЛА ЭТВЕША И ПОВЕРХНОСТНОЕ СГУЩЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

А. Х. Брегер

I

В одной из предыдущих работ [1] автором и Жуховицким (на основе решения задачи о вычислении числа целых точек в шаре, данного Виноградовым [2]) было показано, что уравнение для числа $M(\nu)$ собственных колебаний с частотой от 0 до ν (распространяющихся со скоростью c в ограниченном теле объема V, имеющего поверхность A) содержит наряду с членом, пропорциональным объему, также и член, пропорциональный поверхности тела *, а именно:

$$M(\nu) = \frac{4\pi V}{3c^3}\nu^2 + \frac{\theta\pi A}{4c^2}\nu^2. \qquad (1)$$

В уравнении (1) $\theta = +1$ в случае свободной поверхности колеблющегося тела и $\theta = -1$ для закрепленной поверхности (в частности, для металла в рамках теории Зоммерфельда).

Далее, нами было показано [1, 3], что учет наличия поверхности при определении числа собственных колебаний приводит к вычислению поверхностного сгущения (в гиббсовском смысле этого термина) энергии собственных колебаний ограниченного тела. Это поверхностное сгущение является существенным фактором в термодинамике поверхности и играет роль в самых разнообразных физических явлениях. Так, высокое поверхностное натяжение металлов обусловлено поверхностным сгущением энергии собственных колебаний электронного газа [1].

Применение этих представлений к решению задачи об упругих колебаниях [3] позволило вывести уравнение, передающее зависимость теплоемкости твердых тел от поверхности, и привело, таким образом, к новому методу определения поверхност идисперсных тел**. Распространение этих идей на решение задачи об электромагнитных колебаниях привело [8] к вычислению поверхностного натяжения излучения ***. В работе [9] была также показана независимость рассматриваемого эффекта от формы тела. Наконец, рассмотрение одного из членов ряда, получающегося при разложении энергии собственных колебаний по линейным размерам тела, позволило [10] показать возможность существования новых сил, действующих между адсорбированными атомами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга.

---

* Ранее указывалось на значение этого эффекта для некоторых проблем акустики [4, 5, 6, 7]. В этих работах содержатся также различные приближенные выводы уравнения (1).

** В работах Френкеля и Губанова [11] и Кетари [12] сделаны попытки вычисления энергии тепловых колебаний ограниченного твердого тела. Однако эти расчеты не могут быть использованы, так как Френкель и Губанов [11] не учли основной эффект нулевых квантовых чисел (см. [9]), а Кетари [12] провел расчет без учета релеевских и переходных (от релеевских к обычным) волн.

*** В работе Кетари [13] содержатся уравнения, из которых также можно вычислить (с точностью до численного множителя) поверхностное натяжение излучения.

II

В настоящей работе рассматривается температурная зависимость поверхностного сгущения энергии собственных колебаний электронного газа. Выяснение этой зависимости позволяет получить уравнения для вычисления поверхностного сгущения теплоемкости электронного газа и найти температурный коэффициент поверхностного натяжения металлов.

Этот анализ дает возможность решить вопрос о применимости полученных ранее [3] уравнений для поверхностного сгущения теплоемкости твердых тел к металлам и выяснить влияние энергии электронного газа на температурный коэффициент поверхностного натяжения металлов. Мы должны, таким образом, рассмотреть поверхностное сгущение энергии собственных колебаний газа, подчиняющегося статистике Ферми *.

Интересующие нас величины наиболее удобно могут быть получены из выражения для энергии электронного газа. В излагаемом ниже выводе мы будем следовать Зоммерфельду [15]**. Отличие нашего вывода заключается в учете поверхностного эффекта, возникающего в результате использования уравнения (1) вместо обычного уравнения для числа собственных колебаний. Введение уравнения (1) изменяет основные уравнения, полученные Зоммерфельдом. Так, для числа электронов и энергии электронного газа мы, вместо уравнений (18) работы [15], получаем:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\xi^{1/2}\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1+\sigma e^{-\xi}} - \frac{A\pi}{h^2}kT\int_0^\infty \frac{\sigma e^{-\xi}}{1-\sigma e^{-\xi}}\,d\xi \qquad (2)$$

$$E = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{\xi^{3/2}\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1+\sigma e^{-\xi}} - \frac{A\pi}{h^2}(kT)^2\int_0^\infty \frac{\xi\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1+\sigma e^{-\xi}}, \qquad (3)$$

где N — общее число электронов, заключенных в металле,

E — энергия электронного газа,

m — масса электрона,

σ — фактор вырождения **,

$\xi = \frac{u}{kT}$,

u — энергия одного электрона.

Если ввести, следуя Зоммерфельду, функции $F(\sigma)$ и $G(\sigma)$, по уравнениям:

$$F(\sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{\xi^{1/2}\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1+\sigma e^{-\xi}} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}[\log\sigma]^{3/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{8\log\sigma^2} + \cdots\right], \qquad (4)$$

$$G(\sigma) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{\xi^{3/2}\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1-\sigma e^{-\xi}} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\log\sigma)^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8\log\sigma^2} + \cdots\right] \qquad (5)$$

и функции

$$H(\sigma) = \int_0^\infty \frac{\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1-\sigma e^{-\xi}} = \ln(1-\sigma) \simeq \ln\sigma, \qquad (6)$$

---

* Аналогичная задача для идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе — Эйнштейна, была рассмотрена Хусими [14].

** См. также [16].

$$I(\sigma)=\int_0^\infty \frac{\xi\sigma e^{-\xi}\,d\xi}{1+\sigma e^{-\xi}}=\frac{\ln^2\sigma}{2}+1-\frac{1}{\sigma+1}\simeq\frac{\ln^2\sigma}{2}+1, \tag{7}$$

то элементарные преобразования приводят к уравнению:

$$\frac{E}{N}=\frac{(2\pi m)^{1/2}\frac{3V}{2h}G(\sigma)[kT]^{3/2}+\frac{\theta A}{4}I(\sigma)kT}{\frac{2}{3}(2\pi m)^{1/2}\frac{3V}{2h}F(\sigma)(kT)^{1/2}+\frac{\theta A}{4}H(\sigma)}. \tag{8}$$

Решив уравнение (2) относительно $\beta=-\log\sigma$ [с учетом (4) и (6), ограничиваясь первым членом ряда $F(\sigma)$], получим:

$$\beta=\beta_0-\frac{2}{3}\gamma\beta_0^{1/2}, \tag{9}$$

$$\text{где } \beta_0=\frac{3^{3/2}}{8}\left[\frac{N}{\pi V}\right]^{3/2}\frac{h^2}{m}\frac{1}{kT}, \text{ (см. [15], уравнение (34))} \tag{10}$$

$$\gamma=\frac{3\theta hA}{16(2m)^{1/2}V(kT)^{1/2}}. \tag{11}$$

Вводя значение β из (9) в (8), после преобразований получим следующее выражение для энергии электронного газа:

$$E=\frac{3}{40}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}N+\frac{Ah^2\pi}{128\,m}\left[\frac{N}{V}\right]^{1/3}\left[\frac{3}{\pi}\right]^{1/3}N+$$
$$+\frac{12}{5}\frac{\pi^2 m}{h^2}\left[\frac{\pi V}{3N}\right]^{2/3}k^2T^2N+22{,}5\frac{Am}{h^2}k^2T^2. \tag{12}$$

Первый и третий члены уравнения (12) представляют собой обычное выражение для энергии электронного газа (см. [15]; уравнение (36в)). Второй член передает поверхностное сгущение нулевой энергии электронного газа и идентичен второму члену в полученном ранее выражении (см. [1]; уравнение (7)). Наконец, четвертый член уравнения (12) выражает температурную зависимость поверхностного сгущения энергии электронного газа.

Очевидно, что уравнение (12) позволяет вычислить влияние поверхностного сгущения энергии электронного газа на теплоемкость высокодисперсных металлов. Дифференцируя уравнение (12) по температуре, легко убедиться в том, что теплоемкость электронного газа, в отличие от полученного Зоммерфельдом ([15], уравнение (40)) выражения, определяется (с учетом поверхностного сгущения) уравнением:

$$C_V=\frac{24}{5}\frac{\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{\pi V}{3N}\right)^{2/3}Nk^2T+\frac{45\,Am}{h^2}k^2T. \tag{13}$$

Расчет по уравнению (13) показывает, что даже при размерах частиц металла порядка 10^{-6} см второй член этого уравнения при $T=300°$ К составляет всего $\sim$0,008 кал. Таким образом, видно, что данная ранее [3] теория теплоемкости твердых тел с учетом поверхностного сгущения энергии тепловых колебаний может быть распространена на металлы и графит без каких-либо существенных поправок, так как поверхностное сгущение энергии электронного газа составляет лишь несколько процентов от основного эффекта и практически не играет никакой роли. Очевидно, что при более низкой температуре роль энергии электронного газа в поверхностном сгущении теплоемкости будет еще меньше.

III

Уравнение (12) дает также возможность вычислить зависимость поверхностного натяжения металлов от температуры. Для удобства перепишем уравнение (12) в виде:

$$E = E_V V + E_{A_0} A + T^2 (\alpha V + \delta A) \tag{14}$$

[обозначения легко понять из сравнения (14) и (12)].

Выделим часть уравнения (14), описывающую поверхностное сгущение энергии:

$$E_A = E_{A_0} A + T^2 \delta A, \tag{15}$$

где

$$\delta = 22{,}5 \frac{mk^2}{h^2}. \tag{16}$$

Воспользовавшись известным соотношением:

$$\frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = -\frac{E}{T_2}, \tag{17}$$

где F — поверхностное сгущение свободной энергии, получим:

$$\frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = -\frac{E_{A_0} A + T^2 \delta A}{T^2}$$

и, после интегрирования:

$$F = E_{A_0} A - \delta A T^2. \tag{18}$$

Разделив уравнение (18) на поверхность, получим выражение для поверхностного натяжения

$$\sigma = E_{A_0} - T^2 \delta. \tag{19}$$

Уравнение (19) является аналогом уравнения Этвеша для металлов. Интересно, что постоянная δ [см. уравнение (16)] не зависит от природы металла.

Уравнение (19) показывает, что:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -2\delta T = 1{,}8 \cdot 10^{-5} T. \tag{20}$$

Таким образом, наша теория предсказывает, что величина $\frac{d\sigma}{dT}$ для металлов имеет порядок (при $T \simeq 400°$ К) 10^{-2}. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные (см. [17]) в области температур 250—500° К.

Таблица 1

Величина температурного коэффициента $\frac{d\sigma}{dT}$

Металл	Hg	Bi	Cd	Pb	Sn	Zn
$\frac{d\sigma}{dT}$	−0,043	−0,063	−0,065	−0,077	−0,080	−0,09

Следовательно, температурная зависимость поверхностного натяжения металлов (как и абсолютное значение) в существенной части определяется поверхностным сгущением энергии электронного газа.

Отметим, что, в отличие от правила Этвеша, зависимость поверхностного натяжения металлов от температуры выражается квадратичным уравнением.

Полученные уравнения должны быть верны при достаточно низких температурах в соответствии с характером принятого в нашем выводе разложения. Температурный коэффициент поверхностного натяжения расплавленного металла при низкой температуре измерен лишь для ртути. Отметим, что в этом случае [18] установлено отклонение температурной зависимости поверхностного натяжения от линейного закона.

Автор выражает глубокую благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ряд ценных указаний, сделанных при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Вычислена температурная зависимость поверхностного сгущения энергии электронного газа.

2. Показано, что порядок величины температурного коэффициента поверхностного натяжения металлов правильно передается температурным коэффициентом поверхностного сгущения энергии электронного газа.

3. В отличие от правила Этвеша, зависимость поверхностного натяжения металлов от температуры выражается, при достаточно низких температурах, квадратичной функцией.

4. Показано, что развитая ранее [3] теория поверхностного сгущения теплоемкости твердых тел применима к металлам.

Поступила
25.XI.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим. **20**, 355, 1946.
2. И. М. Виноградов, Труды Математического института АН СССР им. Стеклова, **9**, 17, 1935.
3. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим. **20**, 1459, 1946.
4. M. Morse, R. Bolt, Rev. Mod. Phys. **16**, 69, 1944.
5. R. Bolt, Journ. Acoust. Soc. Am. **10**, 228, 1939.
6. D. Y. Maa, Journ. Acoust. Soc. Am. **10**, 258, 1939.
7. G. M. Roe, Journ. Acoust. Soc. Am. **13**, 1, 1941.
8. А. Х. Брегер, Журн. физ. хим. **21**, 1081, 1947.
9. А. Х. Брегер, Журн. физ. хим. **21**, 623, 1947.
10. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим. **21**, 423, 1947.
11. А. Губанов, Я. И. Френкель, ЖЭТФ **16**, 423, 435, 1946.
12. D. S. Kothari, Science and Culture **6**, 246, 1940.
13. D. S. Kothari, Science and Culture **6**, 246, 1940.
14. K. Husimi, Proceed. Phys.-Math. Soc. Japan (3), **21**, 759, 1941.
15. A. Sommerfeld, Z. Physik. **47**, 1, 1928.
16. К. Шефер, Теория теплоты, ч. II, стр. 287 и след.
17. В. К. Семенченко, И. Л. Покровский, Успехи химии **6**, 777, 1937.
18. Hogness, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1621, 1921.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НУЛЕВЫХ ТОЧЕК ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Т. Борисова, Б. Эршлер и А. Фрумкин

СВИНЕЦ

Определение нулевых точек (потенциалов нуля заряда), являющихся одной из важных электрохимических характеристик металла [1], представляет значительный интерес. На примере ртутного электрода было показано [2], что для этого можно воспользоваться измерением емкости двойного слоя в разбавленных растворах, поскольку на кривой емкости при потенциале нуля заряда наблюдается минимум. Такой метод наиболее приемлем для определения нулевых точек твердых металлов, для которых измерение обычных электрокапиллярных кривых прямыми методами невозможно. Мы предполагаем воспользоваться такими измерениями для определения нулевых точек ряда металлов. В настоящей работе этот способ применен к свинцу.

Экспериментальная часть

Электрический метод измерений сводился к определению емкостной и омической составляющей проводимости электрода в схеме мостика, составленного из постоянных сопротивлений r_1 и r_2 (рис. 1), ячейки, переменной емкости C и последовательно

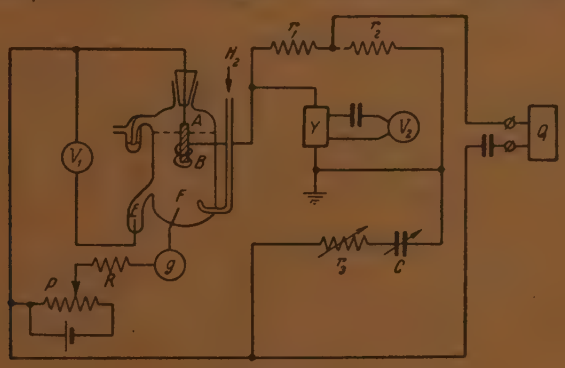


Рис. 1

соединенного с ней переменного сопротивления r_3. Переменное напряжение на мостике выбиралось с таким расчетом, чтобы амплитуда колебаний потенциала испытуемого электрода не превышала 20 mV.

Постоянная поляризация осуществлялась через платиновый электрод F от потенциометра P. Величина постоянного потенциала измерялась относительно нормального каломельного электрода E с помощью катодного вольтметра V_1. Цепи переменной и постоянной поляризации были разделены высоким омическим сопротивлением R, равным $1 \cdot 10^6 \Omega$. Сила постоянного тока определялась гальванометром G. Испытуемым электродом являлась гладкая свинцовая пластинка A, расположенная внутри платиноиридиевой спирали B, служившей электродом для поляризации. Величина исследуемой поверхности была во всех опытах близка к 1 см². Электрод изготовлялся из спектрально чистого свинца Хильгер. С целью удаления органических загрязнений применявшиеся соли прокаливались при температуре 450—500°. Опыты ставились в атмосфере водорода. Вода для приготовления растворов бралась дважды перегнанная с элек-

тропроводностью $1-2\cdot10^{-6}\Omega^{-1}$. Перед снятием кривой емкости гладкий свинцовый электрод, находящийся в атмосфере водорода, подвергался 3-часовой катодной поляризации в том же растворе при потенциале $\sim -1{,}4$ V против нормального каломельного электрода.

Измерения производились следующим образом: через испытуемый электрод A, доведенный постоянной поляризацией до нужного потенциала, пропускался переменный ток от генератора Q. В системе моста с помощью последовательно соединенных емкостей C и сопротивления r_3 производилась раздельная компенсация емкостной и омической составляющей проводимости ячейки.

Нулевым прибором при 50-периодном токе и токах повышенной частоты (200 и 500 Hz) служил катодный вольтметр V_2; в однопериодном токе безинерционный струнный гальванометр с усилителем (чувствительность прибора 10^{-8} A).

Большое сопротивление разбавленных растворов, с которыми приходится здесь работать, затрудняет точное измерение емкости, поскольку емкостный компонент сопротивления ячейки может оказаться незначительной долей ее общего сопротивления. Кроме того, в этих условиях возрастают ошибки, связанные с неравномерностью поляризации электрода [3]. Для устранения этих погрешностей можно пользоваться токами низкой частоты или коммутаторным методом [4], [5], при котором измерения потенциала прозводятся в отсутствие поляризующего тока. Использование таких приемов, однако, нецелесообразно при наличии каких-либо процессов деполяризации, скорость которых зависит от потенциала, как, например, катодное выделение водорода. Этот процесс должен повышать измеряемую емкость и тем самым уменьшать интервал потенциалов, в котором можно производить измерения. Поэтому мы пользовались переменными токами, частоты которых в случае кислых растворов варьировались от 1 до 500 Hz, так как сравнение результатов, полученных при разных частотах, позволяет оценить надежность полученных нами данных. В нейтральных растворах, где выделение H_2 затруднено, применялся однопериодный ток. Точность измерений емкости составляла 3—5%.

Описанным методом были получены кривые зависимости емкости от потенциала на гладком свинцовомэлектроде в растворах хлористого калия и серной кислоты. Из рис. 2, где даны кривые дифференциальной емкости, рассчитанной на 1 см² в 1 N растворе хлористого калия, измеренные в интервале частот от 50 до 500 Hz, следует, что форма кривой емкости в концентрированных растворах в общем напоминает кривую ртутного электрода. В обоих случаях наблюдается крутой подъем слева, впервые обнаруженный для Pb Кабановым и Юдкевич [6], область низкого значения емкости в средней части и постепенное возрастание емкости с ростом катодной поляризации. Незначительное снижение емкости с повышением частоты переменного тока связано, повидимому, с неравномерным распределением тока по поверхности электрода, как это впервые было указано Грэмом [3].

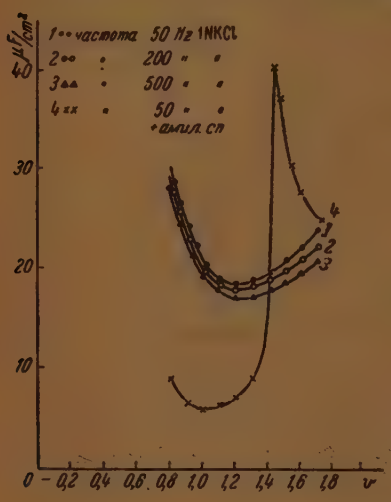


Рис. 2

Измерения в разбавленных растворах хлористого калия, осуществленные в однопериодном токе, показали (рис. 3) вполне отчетливо выраженный минимум емкости при потенциале — 0,97 V. Значение емкости в точке минимума для раствора 10^{-2} N KCl равно 12—13 μF/см². При дальнейшем уменьшении концентрации минимум значительно углубляется, доходя до 8 μF/см² в 10^{-3} N и до 6 μF/см² в 10^{-4} N KCl.

В растворах серной кислоты, для которых измерения проведены в 50-периодном переменном токе, минимум наблюдается при тех же потенциалах. В 10^{-1} N H_2SO_4 (рис. 4) минимальная емкость равна 15 μF/см², в 10^{-3} N H_2SO_4 — 10 μF/см² и в $5\cdot10^{-4}N H_2SO_4$ — 6 μF/см².

В однопериодном токе с электродом несколько иной формы, позволяющей точнее определять поверхность, было найдено для раствора 10^{-3} N H_2SO_4 — 7 μF/см², в $10^{-4}N$ H_2SO_4 — 4 μF/см².

Как видно из приведенных кривых, во всех случаях положение точки минимума, начиная с 10^{-2} N раствора, практически не зависит от концентрации. Потенциал точки нулевого заряда, как среднее значение из отдельных опытов, равен — 0,97 V против нормального каломельного электрода.

Прибавление к водному раствору органического капиллярно-активного вещества существенно меняет форму кривой емкости. На рис. 2 приведена кривая *4*, полученная в присутствии амилового спирта (концентрации 0,1 мол. на литр). Вблизи потенциала, при котором наблюдается минимум в разбавленных растворах, происходит резкое снижение емкости, указывающее на наличие адсорбированного слоя органического вещества.

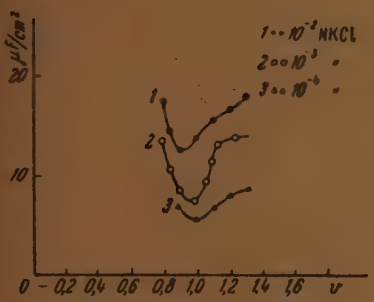


Рис. 3

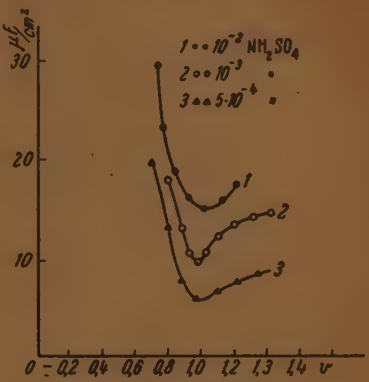


Рис. 4

при потенциале — 1,5 V появляется характерный «пик», соответствующий началу десорбции органического вещества при дальнейшем увеличении катодной поляризации [7].

Приведенные данные показывают, что потенциал, при котором в разбавленных растворах наблюдается минимум емкости, действительно является потенциалом нулевого заряда. Это следует из отсутствия глубокого минимума на кривых емкости в 1 N растворе; из углубления минимума с разбавлением; из близости значений минимальной емкости к величинам, вычисляемым для нулевого заряда по теории Гуи-Штерна; наконец, из поведения электрода в присутствии органических веществ при потенциалах, близких к потенциалу минимума емкости, аналогичному поведению ртутного электрода в тех же условиях.

Заметим, что в настоящей работе впервые удалось определить нулевую точку твердого металла путем чисто электрохимических измерений. Найденная нами точка нулевого заряда свинца оказалась на 0,46 V отрицательнее нулевой точки ртути при отсутствии специфической адсорбции ионов.

По форме минимум емкости на свинцовом электроде несколько отличен от ртутного (рис. 5); на свинце он более сглажен, с замедленным подъемом катодной ветви кривой. Это различие между свойствами диффузного двойного слоя на жидком и твердом металле может быть связано с наличием различных потенциалов нулевого заряда для разных граней металлического кристалла. Последнее может приводить к размазыванию точки нулевого заряда на твердом металле в некотором интервале потенциалов.

Разность нулевых точек свинца и ртути в 0,46 V, найденная нами, близка к величине разности контактных потенциалов этих металлов,

равной 0,57 V по данным Клейна и Ланге. Согласно таблице в справочнике Данса и Лакс последняя величина составляет 0,38 V [9]. По данным Карпачева и Стромберга [10] разность потенциалов в максимумах электрокапиллярных кривых для ртути и свинца в расплавах составляет 0,37 V.

Близкое значение разности потенциалов нулевых зарядов свинца и ртути в водных растворах и в расплавах, а также малое отличие этой разности от контактного потенциала между теми же металлами находится в согласии с представлением, развитым одним из нас [11], согласно которому разность потенциалов нулевых точек нужно рассматривать как величину, аналогичную контактному потенциалу [1].

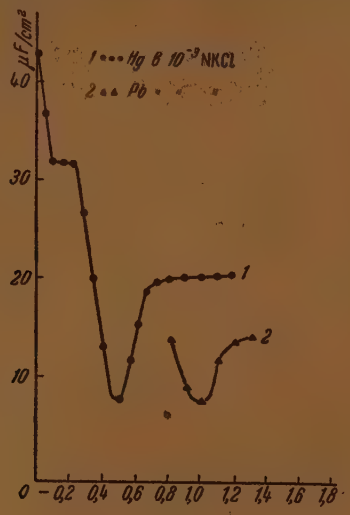


Рис. 5

Из рис. 2 видно, что на кривой емкости гладкого свинцового электрода в 1 *N* растворе область постоянного значения емкости при отрицательных зарядах, характерная для ртутного электрода, почти отсутствует. С увеличением отрицательного заряда поверхности емкость непрерывно возрастает. Аналогичный ход сохраняется и при повышении частоты. Этот подъем не может быть истолкован как псевдоемкость, обусловленная процессом выделения водорода, так как форма кривой оказалась не зависящей от частоты тока и введение поправки на процесс выделения водорода не устраняет его [12]. Подъем, повидимому, не связан также с образованием гидридной пленки на свинце, так как форма кривой не меняется при переходе от нейтральных к кислым растворам. Таким образом, постепенный подъем на катодной ветви кривой емкости обусловлен особенностями строения самого двойного слоя на свинце и свидетельствует о некотором отличии последнего от двойного слоя на ртути. Это явление может, например, вызываться деформацией катиона. Тогда нужно предположить, что на твердом металле (свинце) этот процесс начинается при значительно меньшем заряде поверхности, чем на ртути.

При разработке методики, применявшейся в данном исследовании, большое участие принимал М. А. Проскурнин, которому мы выражаем благодарность.

Выводы

1. Метод измерения емкости в разбавленных растворах впервые применен для определения точки нулевого заряда на твердых металлах.

2. Определена нулевая точка на свинце, которая оказалась расположенной при −0,97 V, т. е. на 0,46 V отрицательнее нулевой точки ртути.

3. Найденное значение близко к результатам измерений Карпачева Стромберга электрокапиллярных кривых для свинца и ртути в расплавах и к контактной разности потенциалов между Pb и Hg.

4. При отрицательном заряде поверхности свинца, в отличие от ртути, емкость двойного слоя непрерывно возрастает с ростом отрицательного потенциала. Обсуждены возможные причины этого явления.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, Изв. хим. отд. Акад. Наук 223, 1945; Темкин, Изв. хим. отд. Акад. Наук 235 1946.
2. Ворсина и Фрумкин, ДАН, **24**, 918, 1939; Фрумкин, Изв. Акад. Наук, серия химическая **3**, 1940.
3. Grahame, Jurn. Am. Chem. Soc. **68**, 301, 1946.
4. Ворсина и Проскурнин, ДАН СССР **24**, 915, 1939.
5. Борисова и Проскурнин, Журн. физ. хим., **21**, 463, 1947.
6. Кабанов и Юдкевич, Журн. физ. хим., **13**, 813, 1939.
7. Проскурнин и Фрумкин, Trans. Far. Soc. **31**, 110, 1935; Городецкая и Проскурнин, Журн. физ. хим. **12**, 411, 1938; Ксенофонтов, Проскурнин и Городецкая, Журн. физ. хим. **12**, 408, 1938.
8. Klein u. Lange, Zschr. Elektroch. **43**, 576, 1937.
9. D'Ans u. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 192, Берлин, 1943.
0. Карпачев и Стромберг, Журн. физ. хим. **18**, 47, 1944.
1. Фрумкин, Сообщения о научно-технических работах, вып. 24. Вторая конференция по физико-химическим вопросам, **116**, 1928.
2. Борисова и Проскурнин, Acta Phys. Chim. URSS **44**, 319, 1936.

РАЗЛИЧИЯ В ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКЕ ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 400°С

Н. М. Чирков и С. Г. Энтелис

Многообразие и сложность явлений, наблюдаемых при окислении высших углеводородов, заставляют обратиться к изучению реакции их простейших гомологов, например, этана.

Несмотря на значительное количество экспериментального материала по кинетике окисления этана и по анализам конечных и промежуточных продуктов реакции, до сих пор еще трудно сделать определенный вывод о механизме процесса окисления.

К решению вопроса о возможном механизме окисления можно подойти, тщательно изучая формально-кинетические закономерности реакции на основе развитых Н. Н. Семеновым [1] представлений о вырожденных разветвленных цепях.

В медленной кинетике окисления углеводородов различают два вида окисления: низкотемпературное до 400—450°С и высокотемпературное для более высоких температур.

Значительное отличие кинетики этих двух видов окисления у высших гомологов этана заставляет предполагать и у последнего наличие низкотемпературной и высокотемпературной кинетики.

Большинство работ по кинетике окисления этана было проведено при температурах выше 400° С, поэтому данных для сравнения кинетических особенностей реакции при низких и высоких температурах недостаточно.

Вопросу окисления этана в низкотемпературной области посвящено всего несколько исследований. Впервые эта реакция была изучена Боном и Штокингсом [2] более 40 лет назад. Они обнаружили, что первые признаки реакции наступают тем скорей, чем выше начальная температура смеси. Анализы продуктов реакции указали на присутствие CO, CO_2 и H_2O.

В этой работе была предложена «гидроксильная» теория окисления предельных углеводородов, согласно которой первичным актом окисления является образование спирта.

В дальнейшем Бон и Драгмен [3], Драгмен [4], Ньюитт и Блох [5], Ньюитт и Сцегö [6], Ньюитт и Гарднер [7], изучая продукты реакции в широком диапазоне давлений при температурах до 400°С, пытались на примере этана подтвердить эту концепцию в противоположность «перекисной» теории окисления углеводородов давлений Баха—Энглера.

Известная работа Бона и Хилла [8], напечатанная в 1930 г., явилась по существу, первой и единственной по изучению кинетики окисления этана в низкотемпературной области. Опыты проводились при 290—323° С и P_0 =440—780 мм со смесями различного состава. Было установлено, что реакции предшествует период индукции, величина которого уменьшается с повышением давления и температуры. Авторы нашли также, что добавление в реагирующую смесь следов влаги, иода, этилового спирта, двуокиси азота и формальдегида может сократить или полностью уничтожить период индукции, не влияя на основную часть реакции. До

бавление 1% ацетальдегида в сухую смесь состава 1 : 1 при $T=316°C$ и $P_0=710$ мм ведет к взрыву.

Основываясь на полученных данных, Бон и Хилл считают, что реакция окисления этана может быть причислена к цепным реакциям.

Обрабатывая их данные, Семенов [1] показал, что их экспериментальные результаты удовлетворительно описываются законом, выведенным для случая цепных реакций с разветвленными цепями:

$$\Delta p = N_0 e^{\varphi t}, \qquad (1)$$

где Δp — прирост давления, t — время, а N_0 и φ — константы.

Следует особо отметить неправильность взглядов Бона и Хилла на природу индукционного периода. По их мнению, во время последнего окисление не происходит и вещества лишь «готовятся» к реакции.

В дальнейшем эта неверная концепция была развита Акуловым [9], что привело его к ряду ошибочных выводов.

Указанная точка зрения на период индукции была экспериментально опровергнута Ньюиттом и Гарднером [7], которые нашли, что при 315—345°C и $P_0=780$ мм во время периода индукции образуются этиловый и метиловый спирты, ацетальдегид и другие продукты окисления. Подобные результаты на примере других углеводородов получил Нейман с сотрудниками [10].

Эти факты находятся в соответствии с представлением Семенова о том, что во время периода индукции реакция идет, количество продуктов нарастает экспоненциально, но скорость [вследствие малости величины N_0 в уравнении (1)] так мала, что недоступна измерению обычными методами. Более поздние исследования по окислению этана проводились в высокотемпературной области, и результаты Бона и Хилла не были повторены полностью.

Впервые на такого рода различия обратили внимание Стиси и Плюес [11].

Сравнивая свои результаты с результатами Бона и Хилла, они отмечали, что действие ацетальдегида на скорость реакции в их работе и работе последних различно и что периоды индукции у этих авторов имеют значительно бо̀льшую величину.

Чирков [12] при сопоставлении полученных им кинетических кривых с кривыми Бона и Хилла предположил, что различия в форме кривых и положении максимума скорости обязаны различным температурам эксперимента.

Мы полагаем, что сопоставление формальной кинетики окисления этана при низких и высоких температурах и изучение реакции в переходной области может значительно облегчить решение задачи о механизме окисления. Этому кругу вопросов и посвящена настоящая работа, которую мы предполагаем изложить в трех статьях.

Методика эксперимента

Этан приготовлялся электролизом насыщенного раствора уксуснокислого натрия, пропускался через поглотители со щелочью и бромной водой и окончательно очищался сжижением и фракционировкой. Кислород получался электролитически и очищался от следов водорода. Газы сушились над хлористым кальцием. Опыты проводились в статической системе.

Изучаемая смесь нужного состава хранилась в больших стеклянных сосудах и перепускалась в кварцевый реакционный сосуд емкостью 300 см³ и диаметром 4,5 см.

Сосуд был помещен в печь с электрическим обогревом, в которой поддерживалась постоянная температура с точностью до 0,1° терморегулятором системы Стрелкова [13].

Наблюдение за ходом реакции производилось по изменению давления с помощью мембранного манометра со средней чувствительностью 0,2 мм Hg на 1 мм шкалы.

Для улучшения воспроизводимости [17, 18] перед проведением опытов реакционный сосуд промывался концентрированной плавиковой кислотой в течение 30—40 мин. и затем прополаскивался дестиллированной водой до полного удаления следов HF.

Перед каждым опытом реакционный сосуд откачивался 10—12 мин. до стандартного для всех опытов давления 10^{-5} мм Hg.

Эксперименты проводились с влажной смесью состава $2C_2H_6+O_2+1{,}3\%\ H_2O$ при температурах 274—400° С и начальных давлениях $P_0=500$—645 мм Hg.

Так как изменение давления реагирующей смеси не всегда точно отражает нарастание продуктов реакции, измерение скорости реакции по изменению давления не всегда законно и в каждом конкретном случае должно быть обосновано.

Для реакции окисления этана сначала было показано Боном и Хиллом [8] для $T=305$—316° С, а затем рядом специальных опытов Андреевым [28] для $T=592$—652°С, что экспоненциальный рост давления соответствует такому же возрастанию количества конечных продуктов.

Особо четко соответствие между скоростью и приростом давления в этой реакции показал недавно Маркевич [14].

Пользуясь методом Ковальского [15], он нашел, что скорость выделения тепла во время реакции весьма точно соответствует скорости изменения давления (рис. 1).

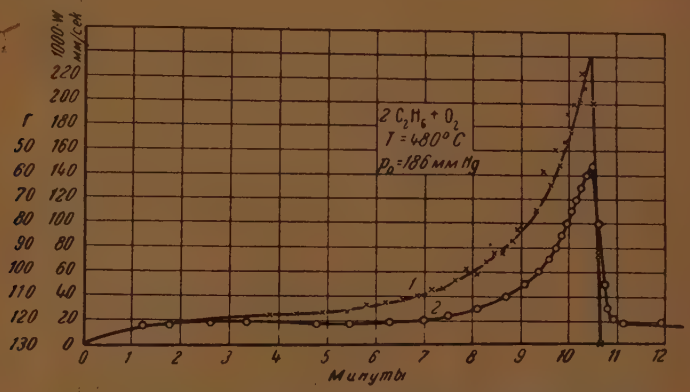


Рис. 1. Зависимость скорости выделения тепла и скорости изменения давления от времени в реакции окисления этана. *1* — скорость прироста давления, *2* — разогрев во время реакции

Таблица 1

Величина периодов индукции для $T=274-394$°С и $P_0=503-645$ мм

№ опыта	T°C	P_0 мм Hg	$\tau_и$ мин.	№ опыта	T°C	P_0 мм Hg	$\tau_и$ мин
85	303	645,0	76	134	274	503,5	234
86	303	628,0	78	135	285	503,5	205
88	313	622,0	89	136	295	503,5	223
89	323	645,0	108	137	304	505,5	240
94	333	628,5	125	138	319	503,5	253
91	343	627,0	124	139	323	504,0	234
92	353	635,0	76	141	334	503,5	190
93	353	645,0	71	142	344	503,5	150
95	359	625,0	50	143	354	503,5	125
96	363	629,0	32	144	364	503,5	64
97	373	625,0	26	145	374	503,5	41
				146	374	503,5	36
				147	384	503,5	2
				148	394	503,0	1,3

Результаты экспериментов

При проведении экспериментов мы столкнулись с плохой воспроизводимостью. Многие авторы [11, 16, 17, 18] отмечали плохую повторяемость в опытах со смесями, бедными этаном; наряду с этим есть указание, что в более богатых смесях воспроизводимость улучшается [19].

В опытах со смесью состава $2C_2 + O_2$ мы добились удовлетворительной воспроизводимости: разброс в величинах максимальной скорости реакции не превышал 10%.

Нами были проведены две серии опытов при температурах 274—400°C и P_0=503—645 мм.

Опыты проводились через каждые 10°, а в некоторых случаях через 5°.

Таким образом, постепенно поднимая температуру, можно было наблюдать за изменением кинетики реакции с температурой.

Кривые Δp — время, снятые в указанной температурной области, имеют S-образную форму с сильно затянутыми периодами индукции.

Несколько типичных кривых для T=303—373°C и P_0=621—645 мм представлены на рис. 2 (верхняя часть кривых отрезана). Из рис. 2 видно, что, начиная с T=343° C, форма кривой меняется, принимая вид, характерный для области высоких температур.

О форме кривых и кинетике при высоких температурах будет подробно сообщено в следующей статье.

Продолжительность периода индукции $\tau_и$ в наших опытах значительно больше, чем у других авторов, работавших со смесью $2C_2H_6+O_2$ при близких условиях. Так, Бон и Хилл [8] при 303—305° C и P_0 = 689 мм получали $\tau_и$=15 мин., тогда как у нас для T=303°C и P_0=628,8 мм $\tau_и$=78 мин.

Величина периодов индукции, полученных Чхеидзе [19], работавшей в близких условиях, также значительно меньше.

С уменьшением P_0 величина периодов индукции растет. Полученные нами величины $\tau_и$ для разных температур и давлений даны в табл. 1.

Столь большие периоды индукции наблюдались еще Боном и Штокингсом [2]. Работая с влажной смесью состава $C_2H_6+O_2$ при T=223°C и P_0=1,75 атм, они могли обнаружить первые признаки реакции только после недели пребывания смеси в реакционном сосуде. Бон и Хилл [8] нашли, что при T=316°C и P_0=720 мм в смеси C_2H_6+ 3,5 O_2 $\tau_и$=240 мин.

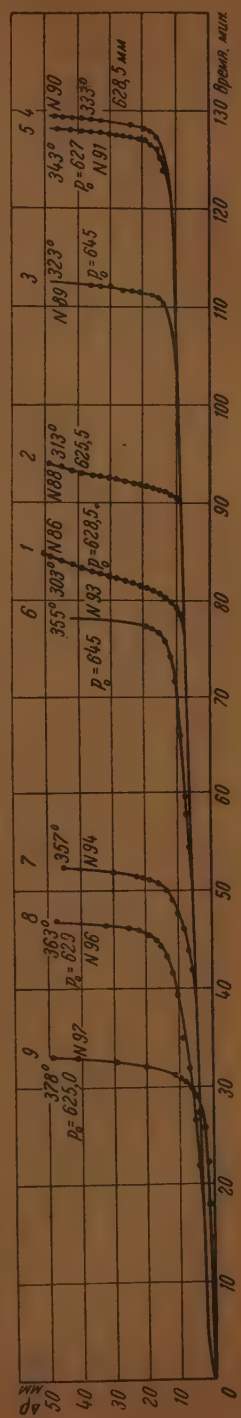


Рис. 2. Типичные кинетические кривые для низкотемпературной и промежуточной областей окисления этана. T=303—373° C, P_0=621—645 мм Hg, смесь $2C_2H_6+O_2$

Такого же порядка периоды индукции наблюдали Ньюитт и Блох [5] при работе со смесью 90% C_2H_6+10% O_2 при T=260°C и P_0=100 атм в металлическом сосуде ($\tau_и$=81,5 мин.). Воспользуемся формулой (1) для опи-

Таблица 2

Величины φ и N_0, вычисленные по формуле (1) для T=303—373°C и P_0 = 622—645 мм

№ опыта	T° C	P_0 мм Hg	φ	порядок N_0
86	303	628,5	0,0142	10^{-31}
88	313	622,0	0,0196	10^{-48}
89	323	645,0	0,0328	10^{-97}
90	333	628,0	0,0376	10^{-127}
91	343	627,0	0,0448	10^{-150}
92	353	635,0	0,0440	10^{-97}
95	359	625,0	0,0360	10^{-59}
96	363	629,0	0,040	—
97	373	625,0	0,0262	10^{-23}

сания кривых на рис. 2. Из наклона кривых найдем φ и, зная Δp в различные моменты времени, найдем N_0 по формуле (1).

Полученные значения N_0 и φ для ряда опытов приведены в табл. 2.

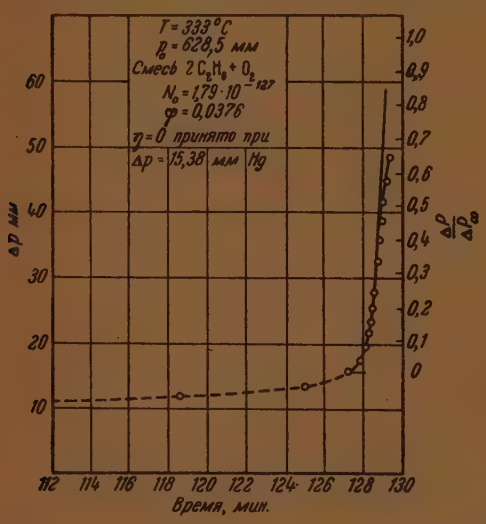


Рис. 3. Экспериментальные данные и кривая, вычисленная по формуле (1) для N_0 = =1,79·10^{-127} и φ = 0,0376. Сплошная кривая — теоретическая. Пунктирная кривая и кружки — экспериментальные данные

Если принять, согласно Семенову [1],

$$N_0 = \frac{n_0}{\varphi^2 \Delta\tau},$$

где n_0 — скорость спонтанного зарождения активных центров, $\Delta\tau$ — время между двумя последовательными реакциями в цепи

$$\text{и } \varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau},$$

где δ — вероятность разветвления, а β — вероятность обрыва цепи, то найденные величины $N_0 \approx 10^{-150} - 10^{-23}$ не имеют физического смысла.

Видимо, выведенная из простейших предположений, формула (1) в данном случае не применима в своей обычной форме и требует усложнений. Кривые, вычисленные по формуле (1), с указанными в табл. 2 величинами N_0 и φ удовлетворительно совпадают с экспериментальными кривыми. На рис. 3 показана одна из вычисленных кривых для $N_0 = 10^{-127}$ и φ=0,0376.

Из табл. 1 и рис. 4 видно, что на участках T=303—333°C (P_0 =622—645 мм) и T=274—314°C (P_0=503 мм) имеет место рост $\tau_и$ с ростом температуры.

Величина $\tau_и$ достигает максимума соответственно при $T=340°C$ и $T=314°C$ и с дальнейшим повышением температуры убывает по прямой.

Рост $\tau_и$ с температурой, хотя и менее ярко выраженный, наблюдали ьюитт и Торис [20] в реакции окисления пропана.

Для случая этана подобное явление описано не было. Из рис. 2 видно, го при $T=303—333°C$ с ростом $\tau_и$ одновременно увеличивается крутизна новной части кривой, т. е. растет максимальная скорость реакции.

Изменение с температурой N_0 и φ показано на рис. 5: с ростом темпе-атуры N_0 убывает, достигает минимума при $T=343°$ С и затем растет; наоборот, сначала растет, проходит через максимум при той же темпе-атуре и убывает.

Для того чтобы проследить зависимость скорости реакции (w) от коли-ества прореагировавшего вещества (или пропорционального ему прирос-а давления Δp), представим результаты некоторых опытов на графике $=f(\Delta p)$.

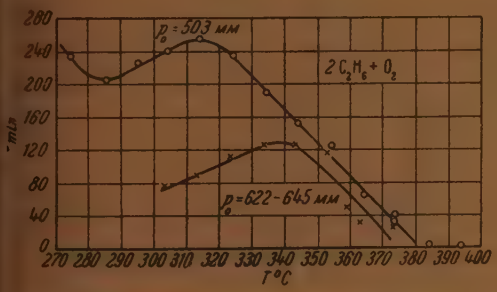


Рис. 4. Изменение периода индукции ($\tau_и$) с температурой

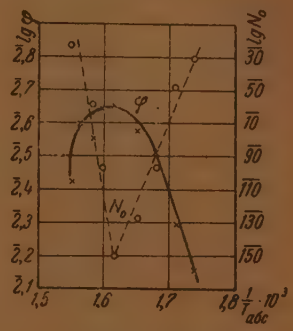


Рис. 5. Изменение N_0 и φ с температурой

Кривые в этих координатах представляют собой несколько деформи-ованные параболы с максимумом, смещенным влево от середины.

Левая ветвь кривых — прямая линия, идущая вплоть до максимума; равая ветвь — крутой параболический спад скорости.

Следует отметить, что почти всегда после впуска смеси в реакционный осуд основной реакции предшествует какой-то посторонний процесс с па-ающей скоростью, который накладывает отпечаток на начало основной еакции и деформирует кривую. Природа этого процесса не выяснена, о судя по тому, что он весьма чувствителен к состоянию поверхности со-уда, надо думать, что он гетерогенный.

Чтобы не затемнять хода основной реакции, кривые на рис. 6 представ-ены без учета этого процесса.

На рис. 7 приведена типичная кривая, построенная по данным опыта ез пренебрежения посторонней реакцией. Одновременно в табл. 3 дана ись изменения давления со временем в соответствующем опыте. В пер-ом приближении эту реакцию можно учесть, введя в уравнение (1) член kt:

$$\Delta p = kt + N_0 e^{\varphi t}; \qquad (1')$$

огда при построении теоретической кривой на рис. 4 она совместится экспериментальной также и в начальной части.

На рис. 7 хорошо виден также побочный процесс, идущий с малой ско-остью в богатых этаном смесях после окончания основной реакции иног-а длительное время. Эта побочная реакция, видимо, обусловлена тем, то после израсходования кислорода остается значительное количество

Таблица 3

Опыт № 90. Смесь $2C_2H_6 + O_2$, $T = 333°C$, $P_0 = 628,5$ мм Hg

Δp мм Hg	Время t	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 1000 \frac{мм}{сек}$	Δp мм Hg	Время t	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 1000 \frac{мм}{сек}$
0	25″		32,87	128′45″	457,0
1,14	2′24″	9,6	35,62	128′51″	498,0
2,32	5′33″	3,82	41,58	129′03″	358,0
3,53	15′08″	2,12	44,80	129′12″	340,0
4,80	32′57″	1,18	48,20	129′22″	311,0
6,11	50′17″	1,21	51,93	129′34″	281,0
7,48	72′39″	0,98	56,41	129′50″	204,0
8,91	88′48″	1,415	57,84	129′57″	197,0
10,41	105′40″	1,415	62,57	130′21″	96,7
11,98	118′32″	1,945	64,31	130′39″	39,2
13,64	124′56″	4,0	66,43	131′33″	19,9
15,38	127′10″	12,4	68,06	132′55″	32,0
17,21	127′50″	43,5	70,53	134′12″	15,7
19,13	128′06″	114,2	72,16	136′00″	13,4
21,19	128′15″	213,0	74,36	138′45″	7,75
23,29	128′22″	294,0	78,68	143′45″	2,22
25,49	128′29″	300,0	80,37	154′00″	0
27,81	128′34″	440,0	80,37	∞	
		460,0			

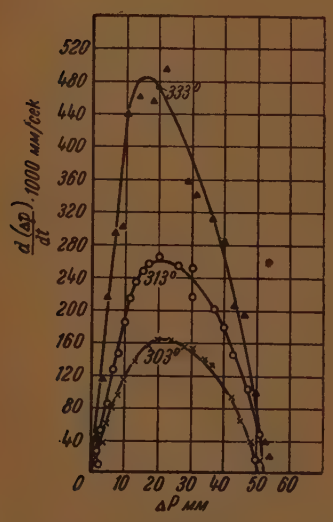


Рис. 6. Кривые зависимости скорости реакции от количества прореагировавшего вещества в низкотемпературной области окисления этана (побочные прцессы на рисунке не указаны)

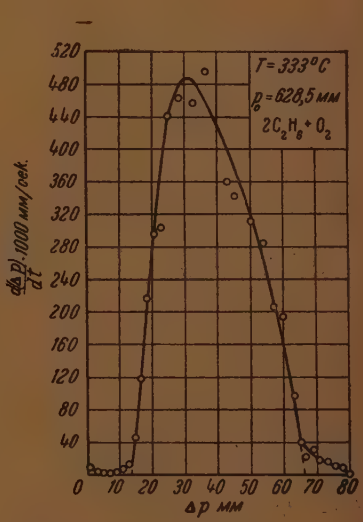


Рис. 7. Типичная кривая $W = f(t)$, построенная по данным опыта без пренебрежения побочными процессами

промежуточных активных продуктов, не вступивших в основную реакцию. Они могут дореагировать между собой или распасться на конечные продукты с повышением давления. Этот взгляд подтверждается опытами Маркевича: из рис. 1 видно, что после падения скорости и окончания основной реакции некоторое время продолжается еще выделение тепла, отмечаемое

ермопарой. Таким процессом может быть, например, распад оставшегося цетальдегида по реакции

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + 22000 \text{ кал.}$$

Эта реакция легко идет в условиях опыта в присутствии незначительного количества свободных радикалов, например CH_3 [21].

С повышением температуры начало кривых $w = f(\Delta p)$ все более отличается от линейного, и кривые постепенно переходят в типичные для области высоких температур с начальным квадратичным ускорением. Это затрудняет сравнение опытов, проведенных при разных температурах.

Вместе с изменением формы кривых сдвигается максимум скорости по шкале процента превращения.

Изменение положения максимума скорости с температурой приведено в табл. 4.

Таблица 4

$P_0 = 503$ мм		$P_0 = 622-645$ мм Hg	
T°C	Положение максимума, в %	T° C	Положение максимума, в %
274	37,6	303	46
285	36,4	313	39
295	36,4	323	34
304	35,6	333	32,7
314	35,6	343	30,0
323	31,2	353	38,0
334	31,3	357	45,0
344	27,2	363	47,8
354	40,8	373	66,6
364	45,8		
374	54,4		
384	60,6		
394	61,5		

При низких температурах максимум скорости расположен близко к 50% превращения, но сдвинут несколько влево, что находится в соответствии с данными Бона и Хилла [8].

С повышением температуры максимум начинает медленно перемещаться влево, затем резко сдвигается вправо и останавливается при 80—85% превращения.

Хотя в данном случае процесс и протекает по типичному автокаталитическому закону, полученные нами кривые нельзя описать простым автокаталитическим уравнением

$$w = f\eta(1-\eta), \tag{2}$$

где $\eta = \frac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$, так как кривые, соответствующие этому уравнению, имеют максимум посредине.

До температуры 340—350° С наши экспериментальные данные хорошо описываются формулой

$$w = \frac{f}{b'}(1 - e^{-b'\eta})(1-\eta), \tag{3}$$

выведенной Семеновым [22] для случая отрицательного взаимодействия цепей. Здесь f — константа скорости реакции разветвления цепи, b' — пропорционально константе скорости квадратичного обрыва.

Формула (2) является частным случаем уравнения (3) при $b' \to 0$. Максимум кривых, описываемых формулой (3), смещен влево от середины тем сильней, чем больше величина b'. На рис. 8 приведены экспериментальные точки для $T = 329°$ С и $P_0 = 504$ мм и теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (3) для $b' = 4{,}2$ и $f = 1{,}09$. Меняя b', можно описать любую из полученных нами кривых со сдвинутым влево максимумом. Естественно, что побочные процессы в начале и в конце основной реакции уравнение (3) описать не может.

На проделанных экспериментах можно проследить изменение максимальной скорости реакции (w_{max}) с температурой (рис. 9).

В координатах Аррениуса точки, соответствующие $T = 274$, 258, 295 и и 304° С ($P_0 = 503$ мм) и $T = 303$, 313 и 323° С ($P_0 = 625$ мм), ложатся на прямые, из наклона которых можно найти эффективную энергию активации, равную соответственно 30 000 и 33 600 кал/моль.

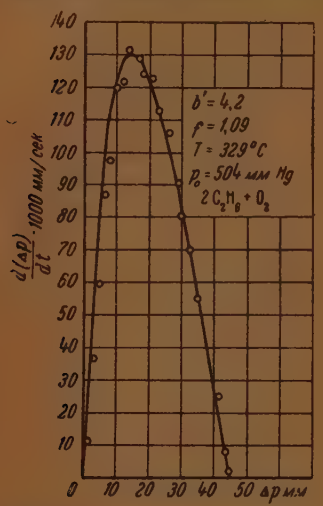


Рис. 8. Кривая, построенная по формуле (3) для $b' = 4{,}2$ и $f = 1{,}09$. Кружки — экспериментальные данные для $T = 329°$ С, $P_0 = 504$ мм Hg, смесь $2C_2H_6 + O_2$

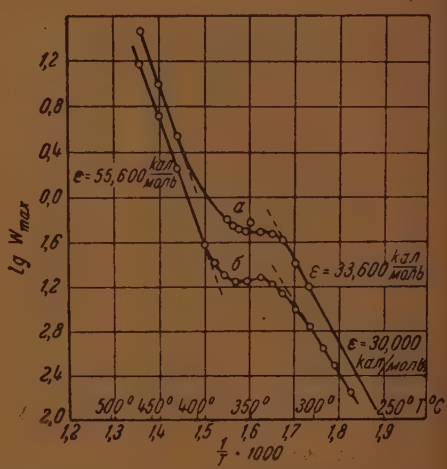


Рис. 9. Зависимость максимальной скорости реакции (W_{max}) от температуры: *а* для $P_0 = 625$ мм Hg, *б* для $P_0 = 503$ мм Hg

Температурный коэффициент реакции окисления этана для этой области температур был ранее вычислен Семеновым [1] из данных Бона и Хилла [8] и оказался равным 42 000 кал/моль.

По данным Чхеидзе [19], величина эффективной энергии активации для температур 290—320° С равна 35 000 кал/моль.

С дальнейшим ростом температуры обе кривые на рис. 9 отклоняются от закона Аррениуса. Кривая *а* проходит при $T = 333$—363°С через область нулевой энергии активации. Кривая *b* достигает максимума при $T = 344°$ С, затем с ростом температуры скорость падает, проходя при $T = 362°$ С через минимум. Последующее увеличение температуры сопровождается ростом w_{max}.

Начиная примерно с $T = 400°$ С, реакция снова следует закону Аррениуса, но уже с другим температурным коэффициентом.

По наклону прямой, построенной на точках, соответствующих $T = 400$, 420, 440, 460 и 480° С, можно найти $E_{эфф} = 55\,600$ кал/моль.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что при переходе из области «низких» в область «высоких» температур происходит постепенное изменение температурного коэффициента, это указывает на изме-

чие механизма реакции. Отклонение от закона Аррениуса и обратный мпературный ход в реакции окисления этана можно было предполагать аналогии с подобными явлениями в реакциях окисления высших углеодородов, на что впервые обратила внимание Чхеидзе [19].

Тоунсенд и Чемберлен [23] изучали пределы воспламенения этановоздушных смесей в широкой области давлений и температур. Они нашли, о круто идущая вниз кривая зависимости температуры воспламенения давления имеет резкий перелом при $T = 435°$ С, вслед за которым до $T = 350°$С следует участок, почти параллельный оси температур. Начиная $T \approx 330°$С, кривая продолжает падение в сторону высших давлений, но меньшей крутизной.

Указанный факт несомненно связан с изменением температурного оэффициента реакции и переходом последней через область $E_{эфф} \approx 0$.

У высших гомологов этана подобные явления были описаны несколькиі авторами. Так, Пиз [24] отмечал, что в определенных условиях скорость дленного окисления пропана и бутана понижается при повышении темратуры.

В дальнейшем, при изучении реакции окисления пропана сначала ьюитт и Торнс [20], а затем Пиз [25] четко показали существование отцательного температурного коэффициента у этой реакции при $T = 340$—30°С.

Айвазов и Нейман [26] наблюдали подобное явление на пентан-кислодных смесях при $T = 300$—400° С, а Битти и Эдгар [27] на гептан-воздушх смесях при $T = 400$—500° С.

Выводы

1. Установлено наличие отклонения от закона Аррениуса и обратный мпературный ход в реакции окисления этана в интервале 340—370° С. провождающийся сдвигом максимума кривых $w = f(\Delta p)$ и изменением формы.

2. Имеет место постепенное изменение эффективной энергии активаіи реакции от $E_{эфф} = 30\,000$—33 600 кал/моль при $T = 270$—340° С до $E_{эфф} = 55\,600$ кал/моль для $T = 400$—500° С.

3. В области температур 274—333° С величина периода индукции рает при повышении температуры, причем одновременно растет максиальная скорость реакции.

4. Полученные экспериментальные данные, представленные в лде кривых $w = f(\Delta p)$, удовлетворительно описываются формулой $= \frac{f}{b'}(1 - e^{-b'\eta})(1 - \eta)$, выведенной Семеновым для случая отрицательного аимодействия цепей, это заставляет предполагать, что в реакции окисения этана при низких температурах мы также сталкиваемся с пообным явлением.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
27.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.
2. W. Bone a. Stockings, Journ. Chem. Soc. 85, 693—727, 1904.
3. W. Bone a. Drugman, Proc. Chem. Soc. 20, 127—128, 1904.
4. Drugman, J. Chem. Soc. 89, 939—945, 1906.
5. D. Newitt a. Bloch, Proc. Roy. Soc. 140 A, 426, 1933.
6. D. Newitt a. Szegö, Proc. Roy. Soc. 147 A, 555, 1934.
7. D. Newitt a. Gardner, Proc. Roy. Soc. 154 A, 329, 1936.
8. W. Bone a. Hill. Proc. Roy. Soc. 129 A, 434, 1930.

9. Акулов, ДАН, **28**, 131, 1940; Основы химической динамики, МГУ, Москва 1940.
10. Добринская и Нейман, Acta Phys. Chim. URSS 10, 297, 1939.
11. E. Steacie a. A. Plewes, Proc. Roy. Soc. **146 A**, 583, 1934.
12. Н. М. Чирков. ДАН **14**, 6, 261, 1944.
13. Стрелков, Журн. техн. физ. **5** 1502 1935.
14. А. А. Маркевич, Неопубликованная работа.
15. А. А. Ковальский, Докторская диссертация ИХФ АН СССР, Москва 1946.
16. H. Taylor a. Riblett, Journ. Phys. Chem. **35**, 2667, 1931.
17. Ковальский, Садовников, Чирков, Журн. физ. хим. **4**, 50, 1933.
18. П. Садовников, Журн. физ. хим. **9**, 576, 1937.
19. И. Чхеидзе, Дипломная работа, МГУ, 1946.
20. D. Newitt a. Thornes, Journ. Chem. Soc. (London) Oct. 1937, p. 1669.
21. С. Глесстон, Успехи общей химии, стр. 270.
22. Н. Н. Семенов, ДАН **44**, № 2, 68, 1944.
23. Townend a. Chamberlain, Proc. Roy. Soc. **154 A**, 95, 1936.
24. R. Pease, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1839, 1929.
25. R. Pease, Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 2244, 1938.
26. Айвазов и Нейман, Acta Physicochim. URSS **4**, 575, 1936.
27. Beatty a. Edgar, Journ. Am. Chem. Soc. **56**, 102, 107, 112, 1934.
28. Е. Андреев, Журн. физ. хим. **10**, 859, 1937.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ

А. М. Маркевич

Воспроизводимость экспериментальных данных при изучении цепных реакций зависит не только от таких факторов, как температура и концентрация реагентов, постоянство которых может быть легко осуществлено, но также от постоянства всей суммы условий эксперимента и, в частности, от состояния стенки реакционного прибора. Одним из ярких примеров роли стенки может служить работа Налбандяна и Шубиной [1] по влиянию стержней, изготовленных из различных материалов, на нижний предел воспламенения гремучего газа. Эти авторы, помещая в реакционный сосуд стержни из различных материалов с различным коэффициентом рекомбинации атомов водорода, добивались в отдельных случаях повышения нижнего предела воспламенения смесей водорода с кислородом почти в 20 раз. Это характеризует роль поверхности при обрыве цепи.

С другой стороны, поверхность может играть обратную роль. Известные опыты Алиа и Габера [2] по воспламенению скрещенных струй водорода и кислорода при внесении твердой поверхности, а также работы Ковальского [3] по инициированию катализаторами цепной реакции сернистого газа с окисью углерода показывают, что поверхность может служить источником зарождения первичных активных центров, переход которых в объем дает начало развитию цепи. Таким образом, состояние поверхности зачастую определяет вероятность начального и конечного акта, что в большой мере характеризует общую кинетическую закономерность реакции. Это имеет место также в реакции хлора с водородом.

Работой Бернрейтера и Боденштейна [4], в которой исследовалась скорость фотохимической реакции хлора с водородом, было установлено, что при повторении эксперимента, проводившегося при неизменных условиях один за другим, скорость реакции, бывшая в первом опыте практически незаметной, от опыта к опыту возрастала. В результате работ Трифонова [5] можно считать установленным, что при фотохимической реакции хлора с водородом, особенно при малых давлениях, гибель цепей происходит на поверхности реакционного сосуда. Весьма вероятно, что для термической реакции процесс обрыва цепи также связан с поверхностной реакцией.

Авторы, исследовавшие эту термическую реакцию, пытались на основании различных данных установить природу первичного акта. Христиансен [6], рассматривая возможность гомогенного зарождения цепи, приходит к заключению, что для объяснения наблюденных им значений скорости в условиях его эксперимента при 200° С длина цепи должна составлять не менее 10^7, что для смесей, содержащих кислород, полностью исключено. На этом основании автор отвергает гомогенное зарождение и, исходя из найденной им энергии активации в 25—30 ккал, склоняется в пользу гетерогенного акта. Корнфельд и Кодшаян [7] и Моррис и Пиз [8] приходят к тому же заключению. В то же время, если провести расчет согласно Христиансену, предполагая гомогенное зарождение для температур 300—350° С, то наблюдаемые на опыте скорости могут быть объяснены, если принять длину цепи порядка 10^2—10^3, что вполне допустимо. Семенов [9], анализируя работы по термической реакции хлора с водородом, приходит к заключению «...что вообще нет никакой уверенности в том,

что цепная гомогенная реакция не начинается при гораздо более высоких температурах, а все, что было изучено указанными авторами [6, 10, 11 и 12], относится к каталитической медленно протекающей реакции на поверхности. Как показал Христиансен, абсолютные скорости реакции могут быть объяснены таким предположением без привлечения в рассмотрение цепей». Пиз [13], проводя реакцию кислородсодержащих смесей хлора с водородом в сосудах с различным отношением поверхности к объему, констатирует увеличение скорости реакции с увеличением поверхности, что может быть объяснено гетерогенной реакцией. Наконец, Захтлебен [12], как можно судить по литературным ссылкам, отмечает для кислородсодержащих смесей отсутствие подобного эффекта.

Таким образом, хотя большинство авторов предполагает цепной механизм этой реакции, последний нельзя считать твердо установленным. Природу зарождения первичного активного центра термической реакции многие исследователи связывают с гетерогенным процессом. Этот вывод, основанный на ряде косвенных заключений, кажется достаточно правдоподобным. В то же время расхождение данных Захтлебена и Пиза и расчеты Христиансена вносят противоречивость и заставляют относиться к этим выводам с осторожностью.

Настоящая работа представляет собой попытку разрешения этого вопроса.

Экспериментальная часть

В работе мы воспользовались методом раздельного калориметрирования Ковальского [14]. Этот метод основан на регистрации разности температур внутри реактора, что позволяет измерить не только скорость реакции, но также получить дополнительные сведения о ее механизме.

Исследование проводилось в обычной стеклянной установке. Ракционный сосуд из лабораторного стекла № 23 представлял собой цилиндрическую трубку с внутренним диаметром 37 мм, длиной 130 мм. Разогрев газа измерялся термопарой медь — константан, изготовленной из проволоки диаметром 0,05 мм. Оба спая заключались в стеклянные капилляры из того же стекла с толщиной стенки около 0,01 мм. Один из них — центральный — диаметром 0,58 мм располагался по оси, второй — диаметром 0,80 мм — у стенки реакционного сосуда, имея с ней тепловой контакт. Устройство сосуда ясно

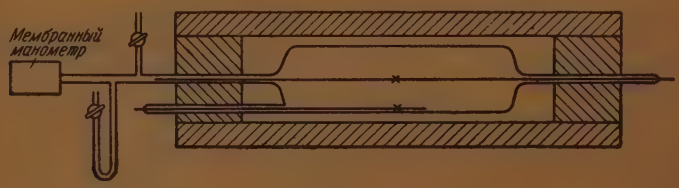


Рис. 1.

на рис. 1, где положение спаев термопары обозначено крестиками. Капилляры крепились внутри впаянных в сосуд отростков диаметром 3—4 мм, через которые выходили наружу. Выводы термопары были включены в цепь чувствительного зеркального гальванометра. Прибор соединялся со стеклянным мембранным манометром. Реакционный сосуд был помещен в электрическую печь и температура регистрировалась с точностью до 1° С.

Особое внимание было обращено на чистоту исходных газов. Хлор, полученный из перманганата калия и соляной кислоты, после промывки и сушки подвергался троекратной перегонке в высоком вакууме. Водород и кислород, полученные электролизом, очищались над платинированным асбестом и осушались жидким воздухом. Имевшийся в распоряжении азот из баллона с содержанием 0,4% кислорода был очищен от последнего путем добавки 1,5% водорода с последующим выжиганием над платинированным асбестом и осушкой жидким воздухом. Исходная смесь хлора с водородом 1 : 1 хранилась в изолированной от света колбе.

Опыт производился следующим образом. В эвакуированный реакционный сосуд, находящийся при заданной температуре, впускивалась смесь хлора с водородом, и разогрев газа измерялся показаниями зеркального гальванометра. Откачивая смесь из сосуда через погруженную в жидкий воздух U-образную трубку (см. рис. 1) и испа-

ия вновь конденсат—хлор и хлористый водород—в реакционный сосуд, мы путем прос тых сравнений показаний мембранного манометра могли определить количество образовавшегося за опыт хлористого водорода.

Мы могли также перед вводом газовой смеси в реакционный сосуд наполнить последний каким-либо иным газом и исследовать его влияние на рекацию.

Таким образом, в результате опыта мы получали непосредственно величину разогрева газа в центре сосуда относительно стенки для любого момента времени t и количество хлористого водорода, образовавшегося к концу опыта. Экспериментальные данные для двух опытов представлены в табл. 1 и на рис. 2 и 3, где по оси абсцисс нанесено время с момента впуска хлороводородной смеси в реакционный сосуд, а по оси ординат разогрев газа в °С. Первый опыт (№ 32) проведен с чистой смесью хлора с водородом; второй (№ 17) — в присутствии 11,9% кислорода.

Для реакционного сосуда цилиндрической формы и чисто гомогенного процесса, когда скорость реакции одинакова в любом месте реактора и не зависит от расстояния от стенки, разогрев газа в центре сосуда будет

Таблица 1

Время в секундах	ΔT в°С	Время в секундах	ΔT в°С	Время в секундах	ΔT в°С	Время в секундах	ΔT в°С
Опыт № 32 $P_0 = 61{,}8$ мм $H_2 + Cl_2$ (1 : 1) $T = 310°$ С							
0	—	71	0,465	135	0,298	285	0,131
15	0,688	79	0,437	152	0,270	342	0,103
24	0,660	89	0,410	170	0,242	430	0,075
30	0,630	98	0,382	190	0,214	505	0,061
42	0,577	104	0,354	218	0,186	550	0,047
56	0,520	120	0,326	245	0,159	600	конец опыта
Опыт № 17 $P_0 = 61{,}5$ мм $H_2 + Cl_2$(1 : 1) + 7,3 мм O_2 $T = 310°$ С							
0	—	70	0,117	210	0,061	600	конец опыта
25	0,172	92	0,108	330	0,047	—	—
37	0,158	125	0,089	450	0,033	—	—
49	0,131	165	0,075	570	0,022	—	—

$$\Delta T = \frac{Q}{4\pi\lambda}, \tag{1}$$

где λ — теплопроводность реагирующей смеси, а Q — количество тепла, выделяющееся в единицу времени на единицу длины реакционного сосуда* [14]. Так как скорость выделения тепла пропорциональна скорости реакции $\frac{dx}{dt}$

$$Q = \varkappa \frac{dx}{dt}, \tag{2}$$

* Если по оси реакционного сосуда расположен капилляр (радиусы сосуда и капилляра обозначим соответственно через R и r_1), в выражении (1) появляется добавочный коэффициент $\left(1 - \frac{r_1^2}{R^2}\right)$, учитывающий уменьшение реакционного объема за счет капилляра. Во всем дальнейшем изложении мы опускаем эту поправку, поскольку для размеров нашего прибора она составляет менее 2,5 сотых процента.

то при гомогенной реакции разогрев будет связан со скоростью

$$\Delta T = \frac{\varkappa}{4\pi\lambda}\frac{dx}{dt} = \varphi\frac{dx}{dt}, \tag{3}$$

где

$$\varphi = \frac{\varkappa}{4\pi\lambda}. \tag{4}$$

Здесь φ — разогрев при скорости реакции, равной единице, а $\varkappa$ — теплота, выделяющаяся при реакции газа, заключенного в элементарном цилиндре при давлении, равном единице, и для реакционного сосуда заданных размеров и каждой данной химической реакции — величина постоянная. Принимая теплоту реакции хлора с водородом равной 22000 кал на моль, для нашего реакционного сосуда ($R = 1{,}85$ см) имеем

$$\varkappa = \frac{22\,000}{22\,400\cdot 760}\frac{T}{T_0}\pi\, 1{,}85^2 = 1{,}39\cdot 10^{-2}\frac{T}{T_0},$$

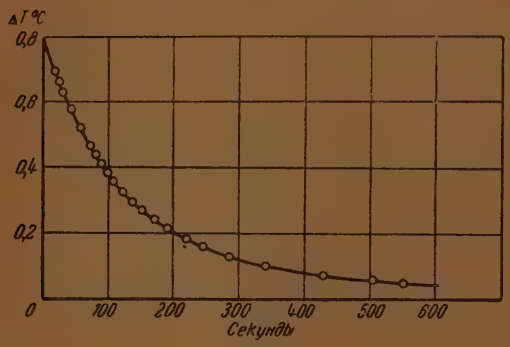


Рис. 2. Опыт № 32. $P_0 = 61{,}8$ мм $H_2 + Cl_2$ (1:1) $T = 310°$ C. Продолжительность опыта 600 сек. P_{HCl} в конце опыта = 56,8 мм (26,6 мм при 0° C) $\int_0^t \Delta T dt = 118$ град. сек. $\varphi_{экс.} = 4{,}4$

где множитель $\frac{T}{T_0}$ учитывает различную плотность газа при различных температурах опыта.

Нетрудно видеть, что величина, обратная φ, численно равна скорости реакции, когда последняя вызывает повышение температуры на 1° C. Это позволяет в случае гомогенной реакции определить истинную скорость для любого момента t путем простого умножения соответствующей ординаты на $\frac{1}{\varphi}$ (рис. 2).

Теплота реакции, выделяющаяся на стенке сосуда, не вызывает разогрева газа [14]. Поэтому, если реакция не полностью гомогенна, то уравнение (3) будет отвечать только гомогенной доле реакции

$$\Delta T_1 = \varphi\frac{dx_1}{dt}, \tag{5}$$

где $\frac{dx_1}{dt}$ — скорость гомогенной реакции. В рассматриваемом случае гетерогенная реакция может протекать не только на поверхности сосуда, но и на поверхности центрального капилляра. Эта гетерогенная доля реакции вызовет дополнительный разогрев [14]

$$\Delta T_2' = 2\varphi\ln\frac{R}{r_1}\frac{dx_2'}{dt}, \tag{6}$$

де R и r_1 — радиусы реакционного сосуда и центрального капилляра, $\frac{dx_2'}{dt}$ — скорость гетерогенной реакции на поверхности капилляра. Пола-

ая, что скорость гетерогенной реакции пропорциональна поверхности осуд и центральный капилляр изготовлены из одной и той же марки стек-а), имеем

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{dx_2'}{dt}\frac{S+s}{s}, \tag{7}$$

де $\frac{dx_2}{dt}$ — скорость всей гетерогенной реакции, а S и s — поверхности еакционного сосуда и центрального капилляра. Тогда

$$\Delta T_2 = 2\varphi\frac{s}{S+s}\frac{dx_2}{dt}\ln\frac{R}{r_1} = 2\varphi\frac{r_1}{R+r_1}\frac{dx_2}{dt}\ln\frac{R}{r_1} \tag{8}$$

ли для реакционного сосуда наших размеров ($R=1{,}85$ см и $r_1=0{,}029$ см)

$$\Delta T_2 = \frac{1}{7{,}8}\varphi\frac{dx_2}{dt}. \tag{9}$$

аким образом полный разогрев газа ΔT будет

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 = \varphi\frac{dx_1}{dt} + \frac{1}{7{,}8}\varphi\frac{dx_2}{dt}. \tag{10}$$

Положим, что скорость гетерогенной реакции составляет в полной реакции некоторую долю α, т. е.

$$\frac{dx_2}{dt} = \alpha\frac{dx}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dx_1}{dt} = (1-\alpha)\frac{dx}{dt}. \tag{11}$$

огда, как это следует из (10),

$$\Delta T = \varphi\left(1-\alpha+\frac{\alpha}{7{,}8}\right)\frac{dx}{dt}. \tag{12}$$

сли на опыте, кроме разогрева, независимым способом измерить скорость еакции, и получить отсюда величину $\varphi_{\text{экс.}}$

$$\Delta T = \varphi_{\text{экс.}}\frac{dx}{dt}, \tag{13}$$

можно решить вопрос о том, в какой степени реакция гомогенна. В са-м деле, если реакция полностью гомогенна ($\alpha = 0$), то $\varphi_{\text{экс.}} = \varphi$; если реак-ия полностью гетерогенна ($\alpha=1$), то $\varphi_{\text{экс.}} = \frac{\varphi}{7{,}8}$. Сравнение $\varphi_{\text{экс.}}$ с φ, вы-исленным по уравнению (4), определит степень гомогенности реакции.

Измерение мгновенного значения скорости реакции хлора с водородом трудняется тем обстоятельством, что реакция идет без изменения числа олекул. Нами измерялось количество HCl, образовавшееся за некоторый ромежуток времени. Поэтому величину $\varphi_{\text{экс.}}$ мы определяли как среднюю опыт. Интегрируя (12), имеем

$$\int_0^t \Delta T dt = \frac{\varkappa}{4\pi}\left(1-\alpha+\frac{\alpha}{7{,}8}\right)\int_{x_0}^{x}\frac{dx}{\lambda} \cong \frac{\varkappa}{4\pi\lambda}\left(1-\alpha+\frac{\alpha}{7{,}8}\right)(x_0-x) \tag{14}$$

или

$$\frac{\varkappa}{4\pi\bar{\lambda}}\left(1-\alpha+\frac{\alpha}{7{,}8}\right)\cong\frac{\int\limits_0^t \Delta T dt}{x_0-x}=\varphi_{\text{экс.}}\ . \qquad (15)$$

Так как во время реакции коэффициент теплопроводности λ несколько меняется, то эти равенства носят приблизительный характер, и $\bar{\lambda}$ является некоторой средней величиной. В последнем выражении числитель и знаменатель дроби могут быть получены опытным путем: первый как площадь кривой, ограниченной ординатами $t=0$ и t, и второй как количество образовавшегося продукта реакции — хлористого водорода за время t (см. рис. 2 и 3).

Экспериментальные данные приведены в табл. 2. Они относятся к исследованию реакции стехиометрической смеси хлора с водородом и охватывают область температур от 270 до 370° С при давлении смеси от 8 до 100 мм Hg. Первые четыре столбца этой таблицы определяют условия опыта.

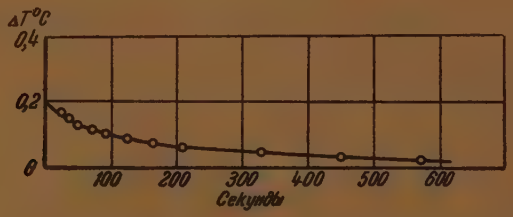


Рис. 3 Опыт № 17. $P_0=61{,}5$ мм H_2+Cl_2 (1 : 1) + 7,3 мм O_2. Продолжительность опыта 600 сек. P_{HCl} в конце опыта = 39,4 мм (18,4 мм при 0° С) $\int\limits_0^t \Delta T dt = 36{,}0$ град. сек. $\varphi_{\text{экс.}} = 2{,}0$

В следующих столбцах даны количество образовавшегося за опыт хлористого водорода и значение соответствующего интеграла, на вычисление которого мы остановились выше. Найденные отсюда значения $\varphi_{\text{экс.}}$ представлены в последнем столбце. Обращает внимание, что величина $\varphi_{\text{экс.}}$ в пределах ошибок опыта не зависит от давления реагирующей смеси газов, и незначительно падает с повышением температуры.

Эти данные позволяют однозначно решить вопрос о гомогенной природе реакции. В данном случае нагляднее сравнивать не экспериментальные и вычисленные значения φ, а величины теплопроводности $\bar{\lambda}$, найденные с помощью уравнения (15) для различных α. Если реакция гомогенна, т. е. $\alpha=0$, то величина теплопроводности, рассчитанная согласно (15), должна отвечать среднему значению теплопроводности реагирующей смеси при изменении последней от H_2+Cl_2 (1 : 1) до соотношения компонентов, отвечающего концу реакции, т. е. в наших опытах до ~70—90% HCl + +30—10% H_2+Cl_2. Если же реакция гетерогенна, то уравнение (15) окажется неприменимым и вычесленные отсюда значения теплопроводности не будут отвечать табличным данным. В этом случае уравнение (15) должно быть справедливо при $\alpha=1$.

Рассчитанные таким образом величины помещены в нижних строчках табл. 3.

Величины $\varphi_{\text{экс.}}$ взяты как средние значения из табл. 2. Сопоставление найденных величин теплопроводности с табличными показывает, что они, если α положить равным нулю, близки к ожидаемому результату. Здесь же

Таблица 2

№ опыт.	T в °C	Продолжительность опыта в секундах	Давление смеси $H_2 + Cl_2$ (1 : 1) в мм Hg при T опыта	Количество образовавшегося за опыт HCl в мм Hg		$\int_0^t \Delta T dt$ град. сек.	$\frac{\varphi \text{ экс. град. сек.}}{\text{мм HCl}}$
				при T опыта	при 0° C		
71	269	1560	104,0	77,6	39,1	183	4,7
73	270	1560	104,0	75,5	38,1	172	4,5
74	289	960	86,0	76,2	37,0	168	4,5
104	290	600	61,8	41,0	19,9	96	4,8
76	291	960	86,0	75,9	36,8	171	4,6
52	310	300	23,4	17,0	8,0	33,5	4,2
51	310	300	29,0	20,0	9,4	41	4,4
46	310	360	39,1	32,1	15,0	66,5	4,4
41	310	420	45,3	40,4	18,9	84	4,5
36	310	300	62,0	46,5	21,8	97,5	4,5
32	310	600	61,8	56,8	26,6	118	4,4
23	310	600	63,6	58,9	27,6	126	4,6
8	310	600	88,9	83,4	39,0	176	4,5
79	331	300	42,1	38,2	17,3	77	4,5
98	332	600	62,0	61,7	27,8	130	4,6
82	335	300	42,1	41,2	18,5	83	4,5
83	351	240	16,15	15,9	6,9	30	4,4
85	371	130	7,9	6,9	2,9	12,5	4,3
86	372	130	7,9	6,8	2,9	12,3	4,3
89	376	130	9,9	8,5	3,6	15	4,2

ля иллюстрации приведены значения теплопроводности, рассчитанные ля чисто гетерогенной реакции, т. е. при $\alpha = 1$. В последнем случае ы получаем величину, меньшую чем теплопроводность хлористого водо- ода в два с лишним раза, что явно не может иметь места. Это убеждает ас в том, что термическая реакция хлора с водородом в случае чистых азов является гомогенной реакцией, которая идет во всем объеме реакци- нного сосуда с одинаковой скоростью.

Однако эти данные не решают вопроса о природе первичного акта, по- кольку они в равной степени могут относиться как к гетерогенной, так к гомогенной природе инициирования. Этот вопрос может быть решен утем изучения реакции в присутствии какой-либо активной примеси, оторая независимо от природы инициирования будет понижать скорость еакции. Принято считать, что в присутствии кислорода этот эффект свя- ан с протекающими в объеме реакциями

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M^*$$
$$Cl + O_2 \rightarrow ClO_2,$$

едущими к сокращению длины цепи. Такое торможение кислородом, авая общий эффект понижения скорости, может, в зависимости от природы нициирования, по-разному определять характер реакции. Если инициро- вание связано с объемным процессом, то весь эффект, вносимый кисло- одом, будет заключаться только в уменьшении скорости, и гомогенный арактер реакции останется неизменным. Если же инициирование имеет етерогенную природу, эффект не ограничится только понижением ско- ости, а вызовет неравномерность реакции внутри сосуда, локализуя еакцию около его стенок, что нарушает гомогенный механизм. Это долж- о привести к уменьшению величины $\varphi_{\text{экс. } O_2}$.

С этой целью нами была поставлена серия опытов с добавкой кислорода. Данные этой серии представлены в табл. 4. Все эксперименты проведены ри температуре 310° C и парциальном давлении хлороводородной смеси, близком к 62 мм Hg. Данные в таблице расположены в прежнем порядке и,

*

Таблица 3 см. [15

Газ	Теплопроводность $\cdot 10^5$ $\frac{\text{кал}}{\text{см. сек. град.}}$						
	0°C	270°C	290°C	310°C	330°C	350°C	370°C
Табличные данные							
HCl	3,52	6,9	7,1	7,3	7,6	7,8	8,0
Cl_2	1,83	3,55	3,65	3,75	3,87	4,0	4,12
H_2	41,6	66,5	68,0	69,3	71,0	72,2	73,5
O_2	5,85	9,9	10,1	10,3	10,6	10,9	11,1
N_2	5,80	9,6	9,9	10,1	10,3	10,5	10,7
Экспериментальные данные по уравнению (15)							
$\alpha=0$	—	24	24	25	24	25	26
$\alpha=1$	—	3,1	3,1	3,2	3,1	3,2	3,3

кроме того, в столбцах четвертом и пятом указано количество примеси. Сравнение данных этой таблицы с табл. 2 показывает, что присутствие кислорода в смеси резко понижает скорость реакции (см., например, оп. № 3 и 23 табл. 2 и оп. № 16, 17, 18, 19 и 20 табл. 4). Однако не это является в данном случае существенным. Наибольшее значение этой серии опытов заключается в том, что добавка кислорода уменьшает значение $\varphi_{экс.\ O_2}$, которое при большом содержании примеси составляет менее $^1/_4$ от соответствующего значения для чистой смеси. Зависимость этой величины от процента примеси представлена нами на рис. 4 (нижняя кривая), где по оси абсцисс нанесено содержание примеси в объемных процентах и по оси ординат — значение $\varphi_{экс.\ O_2}$.

Рис. 4

При сопоставлении значений $\varphi_{экс.\ O_2}$, отвечающих различному содержанию кислорода, нужно учесть изменение теплопроводности, поскольку последняя зависит от величины примеси. Приведенные в табл. 3 значения теплопроводности для чистых газов показывают, что примесь кислорода во всех случаях будет понижать теплопроводность хлороводородной смеси. Поэтому истинное расхождение между величинами $\varphi_{экс.}$ для смеси в отсутствие и с добавкой кислорода будет больше, чем установленное нами расхождение, в 4 раза.

Для внесения такой поправки на теплопроводность можно воспользоваться нашими опытами с примесью азота (см. табл. 4 и рис. 4 — верхняя кривая). Пренебрегая совершенно незначительной разницей теплопроводностей азота и кислорода, мы вправе полагать, что закон изменения теплопроводности хлороводородной смеси, при разбавлении ее азотом или кислородом, одинаков. В то же время очевидно, что роль азота, как инертной примеси, сведется только к роли разбавителя, не меняя механизма реакции.

Тогда истинное изменение $\varphi_{экс.\ O_2}$ для кислородсодержащих смесей определится отношением ординат обеих кривых рис. 4. В табл. 5 мы приводи

Таблица 4

№ опытов	Продолжительность опыта в сек.	Давление смеси H_2+Cl_2 (1 : 1) в мм Hg при T опыта	Содержание примеси: в мм Hg при T опыта	Содержание примеси: в %	Количество образовавшегося за опыт HCl в мм Hg: при T опыта	Количество образовавшегося за опыт HCl в мм Hg: при 0° C	$\int_0^t \Delta T dt$ град. сек.	φ экс. O_2, N град. сек. / мм. HCl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			С примесью кислорода					
32	600	61,8	0	0	56,8	26,6	118	4,4
55	300	62,0	0,92	1,5	46,5	21,8	90	4,1
21	600	60,5	1,16	1,9	54,0	25,2	82	3,3
57	300	61,8	1,84	3,0	41,4	19,4	64	3,3
16	600	61,4	2,34	3,8	49,2	23,0	67	2,9
59	300	61,8	3,25	5,2	35,0	16,4	46,5	2,8
56	300	61,8	4,78	7,7	34,8	16,3	34,5	2,1
28	600	61,6	5,02	8,2	39,1	18,3	40,3	2,2
58	300	61,8	6,9	11,2	27,2	12,7	27,7	2,2
17	600	61,5	7,3	11,9	39,4	18,4	36,0	2,0
60	300	61,8	10,1	16,2	23,7	11,1	17,8	1,6
18	600	61,6	17,4	28,2	29,5	13,8	17,9	1,3
61	300	61,8	20,3	33,0	18,1	8,5	10,1	1,2
19	600	62,1	31,2	50,5	19,3	9,05	10,9	1,2
62	300	62,0	31,5	51,0	9,0	4,2	4,6	1,1
20	600	62,2	43,4	70,0	16,2	7,6	8,3	1,1
			С примесью азота					
10	600	61,6	2,34	3,8	55	25,7	121,5	4,7
11	600	61,6	7,32	12,0	52,7	24,7	120,5	4,9
53	300	61,8	13,6	22	51,6	24,2	122	5,0
12	600	62,1	17,4	28	48,6	22,7	123	5,4
54	300	61,8	24,8	40	49,3	23,1	126	5,5
13	600	61,9	31,24	50	44,8	20,9	130	6,2
14	600	61,7	43,4	70	45,4	21,2	128	6,1
24	600	61,4	67,6	110	43,4	20,3	131,5	6,5
25	600	61,6	90,6	147	36,5	17,1	125	7,3

значение $\varphi_{экс.}$ для азот- и кислородсодержащих смесей, рассчитанное по кривым рис. 4 для различного процента примеси. В последней графе этой таблицы дано их отношение, в котором, как мы видели, учтена поправка на теплопроводность. Таким образом, при больших концентрациях кислорода значение $\varphi_{экс.\,O_2}$ по сравнению с чистой смесью хлора с водородом понижается в 6 раз.

Таблица 5

% примеси кислорода	φ экс. O_2	φ экс N_2	φ экс. O_2 / φ экс. N_2
1	2	3	4
0	4,4	4,4	1,00
1	3,95	4,5	0,87
3	3,2	4,6	0,70
5	2,8	4,7	0,61
7	2,5	4,75	0,53
10	2,1	4,8	0,43
15	1,7	5,0	0,34
25	1,4	5,25	0,27
40	1,2	5,7	0,21
55	1,1	6,1	0,18
70	1,1	6,5	0,17

Факт такого резкого расхождения $\varphi_{экс.}$ для смесей хлора с водородо в отсутствие и с добавкой кислорода показывает, что в последнем случ реакция не отвечает чисто гомогенному процессу, как это было установл но для бескислородных смесей. При больших концентрациях кислоро значения $\varphi_{экс.\,O_2}$ приближаются к величине $\frac{\varphi}{7,8}$, характеризующей чис гетерогенный механизм. Это обстоятельство отвечает локализации реакци у стенки реакционного сосуда и заставляет сделать вывод о гетерогенно природе первичного акта.

Обсуждение результатов

Выше мы определили значения φ, отвечающие чисто гомогенной и чис гетерогенной каталитической реакции. Присутствие кислорода, как м видели, нарушает гомогенный процесс и локализует реакцию у стенк сосуда. Основываясь на цепных представлениях, разберем ближе это явл ние и найдем выражение определяю щее φ в этих условиях. Примем основу наших представлений гетер генную природу зарождения пе вичного центра и наличие гомоге ного обрыва цепи молекулой кисл рода. В этих условиях, как мы в дели, реакция будет локализована некотором слое газа у поверхност реакционного сосуда, толщина к торого зависит от концентрации пр меси и определяется геометрическо длиной цепи. Эта картина схемат чески представлена на рис. 5, где д но поперечное сечение реакционно сосуда. Здесь R и r_1 — радиусы реак ционного сосуда и центрального к пилляра с термопарой, а r_2 и определяют границы распростране ния реакции. Весь объем реакционного сосуда разбивается таким обр зом на 4 зоны, из которых реакция имеет место только во II и IV Объем между ними, равно как и внутри центрального капилляра, характе ризуется отсутствием реакции. Эта схема представляет лишь грубое при ближение, поскольку между зонами наличия и отсутствия реакции не м жет быть проведена резкая граница, как предполагает схема. В действи тельности, конечно, имеет место плавное изменение скорости реакци с удалением от стенки, и ширина зоны реакции, определяемая как $R-r$ и r_2-r_1, представляет лишь некую эффективную величину.

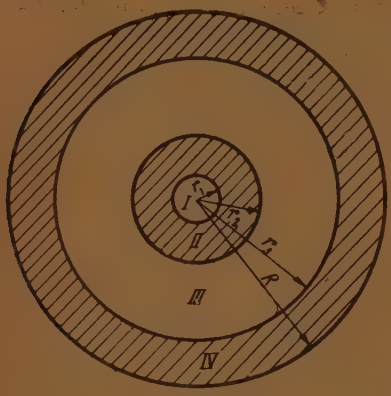


Рис. 5

Пользуясь решением, приведенным в работе Ковальского [3], найде выражение для φ, отвечающее такому механизму. Напишем уравнен теплопроводности для каждой из четырех зон:

$$r_1 \geqslant r \geqslant 0 \qquad \frac{d^2T_1}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT_1}{dr} = 0,$$

$$r_2 \geqslant r \geqslant r_1 \qquad \frac{d^2T_2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT_2}{dr} + \frac{q_2}{\lambda} = 0, \qquad (1$$

$$r_3 \geqslant r \geqslant r_2 \qquad \frac{d^2T_3}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT_3}{dr} = 0,$$

$$R \geqslant r \geqslant r_3 \qquad \frac{d^2T_4}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT_4}{dr} + \frac{q_4}{\lambda} = 0,$$

де T_1, T_2, T_3 и T_4 — температуры газа соответствующей зоны, λ — теплопроводность газа, а q_2 и q_4 — количество тепла, выделяющееся в единице объема каждой зоны в секунду. Соотношение между последними величинами может быть найдено из уравнения теплового баланса. Обозначая через n_0 число активных центров, образующихся в секунду на единице поверхности, имеем

$$\begin{aligned} n_0 \nu \varepsilon\, 2\pi r_1 &= q_2 \pi (r_2^2 - r_1^2), \\ n_0 \nu \varepsilon\, 2\pi R &= q_4 \pi (R^2 - r_3^2), \end{aligned} \tag{17}$$

де ν — средняя длина цепи, а ε — теплота элементарного акта. С другой тороны, согласно принятому выше обозначению

$$Q = q_2 \pi (r_2^2 - r_1^2) + q_4 \pi (R^2 - r_3).$$

Інтегрирование приводит к выражению

$$\Delta T = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left\{ 1 + \frac{2}{R + r_1} \left[r_1 \ln \frac{R}{r_2} - \frac{R}{\left(\frac{R}{r_3}\right)^2 - 1} \ln \frac{R}{r_3} - \frac{r_1}{\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 - 1} \ln \frac{r_2}{r_1} \right] \right\} \tag{18}$$

Обозначая выражение, стоящее в фигурных скобках, через ρ и относя разогрев к единице скорости реакции, окончательно имеем

$$\varphi' = \frac{\varkappa}{4\pi\lambda} \rho. \tag{19}$$

Отклонение наших экспериментальных значений $\varphi_{\text{экс. } O_2}$ для кислородосодержащих смесей вызывается наличием множителя ρ, величина которого определяется значениями r_2 и r_3, т. е. длиной цепи, или, иными словами, содержанием кислорода. Нетрудно видеть, что в отсутствие кислорода, когда длина цепи определяется размерами реакционного сосуда, т. е., когда $r_2 \to R$ и $r_3 \to r_1$, значение $\rho \to 1 - \frac{r_1^2}{R^2}$, что приводит к выражению (4). С увеличением кислорода в смеси длина цепи сокращается, и в пределе, когда $r_2 \to r_1$ и $r_3 \to R$, значение $\rho \to \frac{2r_1}{R + r_1} \ln \frac{R}{r_1} = \frac{1}{7{,}8}$.

Эта величина $\rho = \frac{1}{7{,}8}$ отвечает именно предельному значению, когда вся реакция протекает только на поверхности реакционного сосуда, т. е. чисто поверхностному, каталитическому характеру реакции. Поэтому для всех промежуточных типов реакции от чисто гомогенной до чисто каталитической (т. е. во всех случаях, когда геометрическая длина цепи меньше радиуса сосуда) должно иметь место условие

$$1 \geqslant \frac{\varphi'}{\varphi} \geqslant \frac{1}{7{,}8} = 0{,}128, \tag{20}$$

где φ и φ' определяются выражениями (4) и (19).

Сравнение данных табл. 5 с условием (20) убеждает нас в правильности исходных предположений о гетерогенной природе зарождения первичного активного центра.

Пользуясь выражением для ρ и полагая $R - r_3 = r_2 - r_1$, нетрудно оценить эффективную ширину реакционной зоны для заданного процента примеси кислорода. Такая оценка, однако, возможна только для достаточно больших концентраций кислорода, когда $R - r_3 = r_2 - r_1 < \frac{R - r_1}{2}$; в противном случае (если $R - r_3 = r_2 - r_1 \sim R$) расчет теряет физический смысл, поскольку вывод уравнения (18) основан на сравнительно грубой схеме наличия резких границ между зонами. Для смеси с содержанием 70% кислорода эффективная ширина зоны реакции оказывается равной ~0,8 мм. В этом слое протекает вся реакция, и основная масса хлороводородной смеси, удаленная от поверхности сосуда на расстояние, большее 0,8 мм, находится практически вне реакции.

Нужно отметить, что наши данные доказывают не только факт гетерогенной природы первичного акта, но также и цепной характер реакции. Последнее следует не только из экспериментов с примесью кислорода и понижения в соответствии с теорией значений $\frac{\varphi_{\text{экс.}\,O_2}}{\varphi_{\text{экс.}\,N_2}}$, но также из значений абсолютной величины $\varphi_{\text{экс.}}$ для чистой смеси, и постоянства ее в сравнительно широком интервале температуры и концентрации.

Выражаю благодарность проф. А. А. Ковальскому за постоянный интерес и непосредственное руководство работой.

Выводы

1. Исследовалась термическая реакция стехиометрической смеси хлора с водородом при давлениях 8—100 мм Hg в интервале температур 270—370° С.

2. Установлено, что эта реакция является цепной, и зарождение цепей имеет место только на стенке реакционного сосуда.

3. Примесь кислорода сокращает длину цепи и приводит к тому, что реакция локализуется в слое газа, примыкающего к поверхности реактора.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
8.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян и С. М. Шубина, Журн. физ. хим. **20**, 1249, 1946.
2. H. M. Alyea u. F. Haber, Zschr. phys. Chem. B. **10**, 193, 1930.
3. А. А. Ковальский, Дисс. Ин-т хим. физ. АН СССР, 1946.
4. F. Bernreuther u. M. Bodenstein, S.-B. preuss. Akad. Wiss. VI, 1933.
5. А. Трифонов, Журн. физ. хим. **1**, 26, 1930.
6. J. A. Christiansen, Zschr. phys. Chem. B. **2**, 405, 1929.
7. G. Kornfeld u.. S. Kodschaian, Zschr, phys. Chem. B. **35**, 403 1937.
8. G. S. Morris a. R. N. Pease, Journ. Am. chem. Soc. **61** 391 396, 1939.
9. Н. Н. Семенов Цепные реакции Госхимтехиздат, 1934.
10. H Sirk, Zschr. phys. Ch. **61**, 545, 1908.
11. K. H. A. Melander, Arkiv for Kemi, Stockholm, 5, 1912.
12. H. Sachtleben, Diss., 1914.
13. R. N. Pease, Journ. Am. chem. Soc. **56**, 2388, 1934.
14. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, Журн. физ. хим. **20**, 1325, 1946.
15. Составлено по данным Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen; Справочник техн. энцикл. **7** и S. Chapman a. T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge, 1939.

О ТЕКСТУРЕ КРИСТАЛЛОВ γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

Н. А. Шишаков

Детальным исследованием недавно [1] было показано, что из двух фаз, обнаруженных в продуктах коррозии в воде, первичной является гидроокись γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, и что безводная окись γ-Fe_2O_3 образуется из нее лишь с течением времени, хотя до начала коррозии поверхность железа и бывает всегда покрыта пленкой именно этой сухой окиси в результате даже самого короткого соприкосновения с воздухом. Для дальнейшего выяснения вопроса о генезисе продуктов коррозии пришлось заняться использованием обычно легко получающихся текстур-диаграмм при электронографировании пленок гидроокиси железа. Ранее было показано, что ржавчина представляет собой один из наиболее благодарных объектов электронографического исследования, так как приготовляется она очень легко*. В дополнение к прежним исследованиям можно указать, что кристаллы гидроокиси на целлулоиде оказываются не беспорядочно ориентированными, а имеют какую-то ось текстуры, что очень легко доказывается электроносъемкой пленок под углом, отличающимся от 90°, причем обычные для дебаеграммы концентрические кольца разбиваются на расположенные по различным азимутам дуги. Чтобы выяснить вопрос о происхождении этой текстуры, а также и о происхождении самой ржавчины, были поставлены следующие опыты.

Целлулоидные пленки наносились не на железный, а на алюминиевый держатель так, чтобы была исключена причина заблаговременного образования ржавчины. На высохшую целлулоидную пленку помещалась капля дестиллированной воды. В верхнюю часть капли погружалась свежеочищенная железная проволока Кальбаума, после чего вся система помещалась в пространство с насыщенным водяным паром. Через несколько часов проволока удалялась и капле предоставлялось высыхать при обыкновенных комнатных условиях.

Оказывается, что, несмотря на кажущееся отсутствие пленки гидроксида (благодаря ее прозрачности), такой образец дает прекрасную дифракционную картину, повидимому, почти ничем не отличающуюся от тех картин с гидроокиси, которые описывались ранее. Это показывает, что кристаллы попадают на целлулоид не через отставание их от железа уже в готовом виде, а скорее через выделение их из раствора при постепенном высыхании капли.

При определении оси текстуры встретились значительные трудности. Из-за слишком большого числа линий, некоторой их размытости, наложения многих из них друг на друга, а также из-за несовершенства оси текстуры, не сразу удалось найти индексы для всех наблюдавшихся отражений. Для преодоления затруднений пришлось заняться теоретическим расчетом дифракционной картины с тем, чтобы научиться различать в общей массе разрешенных структурным фактором отражений существенные от несущественных. При этом весьма согласные друг с другом результаты были

---

* Для этого достаточно сделать железную петельку и нацести на нее из воды кусок целлулоидной пленки, которая после высыхания оказывается покрытой слоем ржавчины.

получены при использовании известных констант ромбической решетки γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ $a=3{,}87$; $b=12{,}4$; $c=3{,}05$ и тех трех параметров структуры, которые были найдены как Гольдштаубом [2], так, не зависимо от него, и Юингом [3]. Оказывается, что если взять все возможные индексы для межплоскостных расстояний от 12,5 до 0,694Å, то структурным фактором

$$S = 2\cos 2\pi\left(\frac{h}{4} - ky\right)[\cos\pi h + \cos\pi(h+k+l)]$$

разрешаются 152 отражения. Сравнивая их все с тем небольшим количеством отражений, которые с достаточной уверенностью и точностью могут

Теоретическое распределение интенсивностей на дебаеграмме от γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и данные электронограммы № 376

hkl	d	Интенсивности, вычисленные по параметрам		Электронограмма № 376			Добавочные данные по старой работе [1]
		Гольдштауба	Юинга	Интенсивн.	d	δ	
020	6. 19	121	87				
120	3. 33	86	133				Сильн. 3,28
031	2. 46	154	144				Сильн. шир. 2,43
111	2. 35	26	20	Средн	2,34	45°	
131	2. 08	58	10				Оч. слаб. 2,13
200	1. 94	100	100	Оч. сильн.	1,93	0°	
051	1. 93	165	120 }	Сильн.	1,87	90°	
220	1. 85	36	32 }				
160	1. 82	17	1				
151	1. 73	20	126	Оч. слаб.	1,70	90°	Слаб. 1,73
080	1. 55	36	29				
002	1.529	62	62	Оч. сил.	1,53	0°	
231	1.521	129	119	» »	1,52	90°	
171	1.425	23	78				
122	1.387	31	52 }	Сильн.	1,38	50°	
251	1.365	151	110 }				
320	1.260	12	20 }				
0100	1.250	15	1 }	Средн.	1,252	45°	
280	1.209	57	29				
202	1.199	63	63	Оч. сильн.	1,200	0°	
1100	1.189	10	58				
222	1.177	22	20				
082	1.089	42	22 }	Сл. шир.	1,091	Круг.	
351	1.072	6	36 }				
2100	1.044	18	2				
033	0.991	19	17	Средн.	0,998	90°	
371	0.988	[illegible]	27				
400	0.968	17	17	»	0,967	0°	
282	0.951	56	29				
053	0.944	26	19				
1102	0.939	11	58				
0131	0.917	28	3				
431	0.899	32	26 }	Сильн., шир.	0.891	60°	
3101	0.897	5	25 }				
1131	0.892	0.2	28 }				
233	0.881	27	35				
451	0.864	39	29				
253	0.848	37	27				
2131	0.829	40	4 }				
480	0.821	18	9 }				Слаб. 0,817
402	0.816	20	20	Сильн.	0,811	0°	
004	0.765	8	8				Оч. сл. 0,764
482	0.723	23	12				
204	0.711	12	12				Оч. сл. 0,714
0162	0.696	7	0.4				

быть промерены на электронограммах, можно было убедиться, что распределение интенсивностей на электронограммах вполне удовлетворительно объясняется при употреблении как параметров по Гольдштаубу

$$y_{Fe} = -0{,}19; \quad y_0 = +0{,}19; \quad y_{OH} = +0{,}423,$$

так и слегка отличающихся от них параметров по Юингу. Для краткости придется ограничиться сравнением данных одной электронограммы, полученной при съемке под углом, с наиболее сильными теоретическими отражениями. В таблицу включены, кроме теоретических и экспериментальных (по визуальной оценке) интенсивностей, также и углы δ между вертикальной линией на электронограмме и радиусом-вектором из центра к середине дуги.

Таблица позволяет сделать следующие заключения. Во-первых, сравнение данных опыта с обоими рядами теоретических данных не позволяет сказать, какие из обеих групп параметров ближе соответствуют действительности. Несмотря на это, внимательное сравнение распределения интенсивностей, конечно с учетом сравнительной бедности электронограммы линиями, показывает, что и в том и в другом случае экспериментальные результаты объясняются вполне удовлетворительно. Весьма характерно, что тем из отражений, которые при съемке под углом наблюдались под азимутом $\delta = 0°$, соответствуют *hol*-отражения. Это значит, что кристаллы γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ располагаются параллельно (грубо, конечно) целлулоидной пленке плоскостями (*hol*), и что осью текстуры, направленной нормально к пленке, является ось [010]. При съемке под прямым углом, когда пропадает множество *hkl*-отражений и когда *hol*-отражения выступают особенно отчетливо, на электронограмме становятся хорошо заметными и отражения 0,764 и 0,714 Å, которым поэтому также можно приписать индексы 004 и 202, т. е. отнести их к той же группе характерных *hol*-отражений. Отсутствие на данной электронограмме других отражений, например 020, 120, 031, 051 и т. д., вполне объяснимо. Первое из них находится в центральной области сильного почернения фотопластинки; второе, третье и т. д. не наблюдались только в данных условиях, но отчетливо наблюдались в других [1]; некоторые отражения могли ускользать от наблюдения из-за обилия отражений вообще, из-за густоты вуали и по другим причинам.

Теперь, когда найдена ось текстуры, можно сделать вывод, что выделяющиеся из раствора при его пересыщении кристаллы располагаются на дне высыхающей капли гранями (010) по той причине, что эти грани хорошо развиты, как у слоистых решеток. Действительно, природная рубиновая слюдка, структура которой и свойственна кристаллам ржавчины, характерна тем, что ее кристаллы имеют пластинчатую форму и весьма совершенную плоскость спайности (010).

Выводы

Показано, что образование ориентированных кристаллов γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ может быть объяснено их выделением из высыхающего водного раствора в виде пластинок, которые и оседают на дно своими большими гранями (010).

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры поверхностных слоев
Москва

Поступила
12.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шишаков и П. С. Моисеев, Журн. физ. хим. **15**, 101, 1941.
2. S. Goldzstaub, Bull. Soc. franç., miner. **58**, 6, 1935.
3. F. J. Ewing, Journ. Chem. Phys. **3**, 420, 1935.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КРИСТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗА И ТОЛЩИНЫ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ НА НИХ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ

П. Д. Данков и Н. А. Шишаков

1. При исследовании вопроса о механизме окисления металлов при комнатной температуре большое значение имеет установление того факта, что на поверхности ряда активных металлов (Al, Fe, Cr, Ni и др.) в указанных условиях возникает оксидная пленка предельной толщины, которая оказывается близкой к величине от 20 до 50 Å. По отношению к железу существование оксидной пленки предельной толщины было показано в нашей лаборатории А. А. Кочетковым в 1939—1940 г. [1], хотя ему не удалось установить значение толщин пленки. Немного раньше Винкель и Хауль [2] сделали попытку установить толщину предельной оксидной пленки на железе путем рентгенографического определения размеров кристаллов исходного порошка железа и измерения предельного количества кислорода, поглощаемого этим порошком при комнатной температуре. Ошибочно вычислив размеры кристаллов железа, Винкель и Хауль дали неверное значение толщины пленки оксида в 9 Å. Оказывается, что эта величина должна быть увеличена вдвое. В дальнейшем исследование кинетики окисления железа привело Гульдбрансона [3] к представлению о пленке предельной толщины (~15 Å), возникающей при низких давлениях; аналогичный вывод дается в работе Бурштейн [4], установившей, кроме того, значение толщины (~7 Å) пленки, возникающей в первой стадии окисления при низких давлениях.

Приводимые ниже электронографические данные измерения размеров кристаллов железа и оксида, в согласии с ранее высказанными взглядами [5], приводят к заключению о том, что оксидная пленка на железе состоит по крайней мере из двух элементарных ячеек γ-Fe_2O_3 по своей толщине, т. е. порядок ее толщины должен быть близок к 16—18 Å.

Объектом исследования служили пленки железа, получающиеся при конденсации его из пара на целлулоидную пленку в электронографе. При достаточно коротком времени испарения или при достаточно большом расстоянии железной спирали от целлулоидной пленки возникают настолько малые кристаллы, что линии от них получаются шириной, близкой к 1,5 мм. Примером могут служить электронограммы 8 и 11, приведенные в нашей более ранней работе [6], где наряду с ними приведены также и электронограммы с тонкими линиями от более крупнокристаллического железа. Опыт, отчасти описанный в той же статье, показывает, что при взаимодействии с кислородом воздуха такие линии железа часто полностью превращаются в линии окиси железа, которой, по нашим старым данным, соответствует кубическая структура магнитной окиси γ-Fe_2O_3. При этом меняется, конечно, не только местоположение линий и их интенсивность, но резко, примерно вдвое, уменьшается и их ширина (ср. электронограмму 12 в упомянутой работе).

Приведенные здесь микрофотограммы соответствуют следующим случаям:

Рис. 1. Крайне мелкокристаллическое железо, дающее типичную картину с шириной линий (по визуальной оценке) около 1,5 мм.

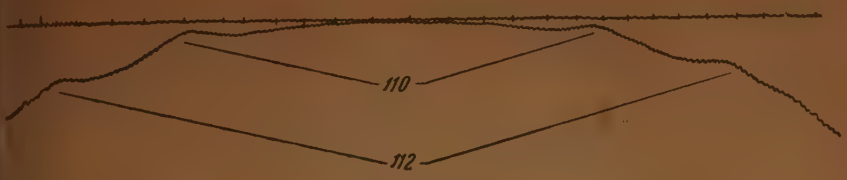


Рис. 1

Рис. 2. Такое же железо, окисленное воздухом, но сохранившее часть своих кристаллов, хотя кристаллы оксида (по визуальной оценке) достигли предельной для окисления при комнатной температуре величины.

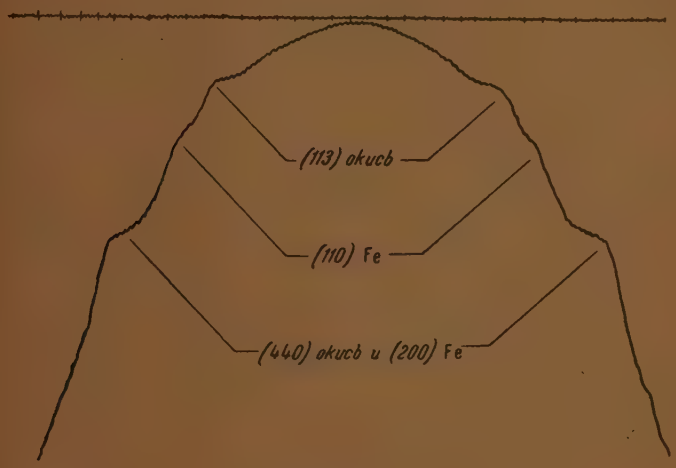


Рис. 2

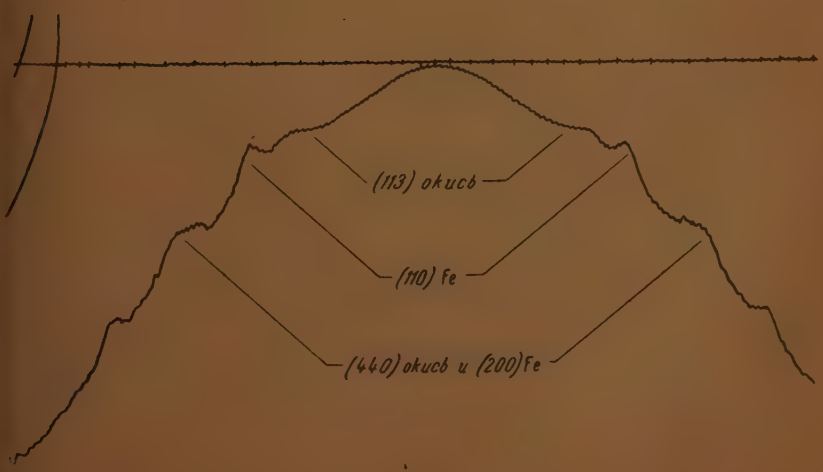


Рис. 3

Рис. 3. Сравнительно крупнокристаллическое железо вместе с оксидной пленкой, состоящей из кристаллов той же (по визуальной оценке) предельной величины.

Для объективного определения ширины максимума на половине высоты по микрофотограмме пришлось пользоваться приемом, иллюстрированным на рис. 4. Линия фона между краями максимума делится пополам и из ее середины проводится до пересечения с кривой вертикальная линия, которая и представляет собой высоту максимума. Там же показано, как производится разложение сложных максимумов.

Для вычисления размеров кристаллов использовалась формула, выведенная применительно к электронным лучам на основе лауэвской теории Бриллем [7]:

$$B = \frac{6{,}6}{\cos\vartheta} \cdot \frac{\lambda}{4\pi\, ma\, \omega} + B_0, \qquad (1)$$

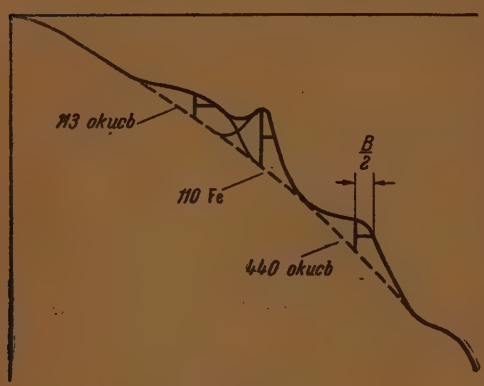


Рис. 4

где B — ширина максимума на половине интенсивности, измеренная в дуговых единицах, ϑ—брэгговский угол, λ — длина волны в Å, m — число периодов по данной кристаллографической оси, a — величина периода в Å, B_0 — естественная ширина кольца; $\omega = 0{,}55$.

В случае кристаллов кубической системы можно пользоваться в электронографии более простым уравнением Брэгга

$$ma = \frac{0{,}89\,\lambda}{B - B_0}, \qquad (2)$$

мало отличающимся от более старого уравнения Шеррера, и, конечно, требующего учета естественной ширины B_0 максимума на половине его высоты. Чтобы определить эту естественную ширину для данного электронографа, конечно, нельзя, пользоваться любой мало-мальски резкой электронограммой от кристаллического вещества. Опыт показывает, что одни вещества дают часто линии, определенно несколько большей ширины, чем другие вещества при тех же условиях электроносъемки. Наиболее удобны в этом отношении парафины и графит, которые обычно дают картины с исключительно тонкими линиями. Опыт показывает, далее, что ширина линий от таких веществ не зависит от того, получается ли луч от вольфрамовой нити или от холодного катода.

Непосредственное измерение ширины таких линий (конечно, при наблюдении в лупу) путем наложения на них проволок различных калибров показывает, что при выходной диафрагме диаметром 0,10—0,15 мм вся ширина линии составляет примерно 0,20—0,25 мм. Понятно, что, поскольку здесь речь идет об очень резких максимумах, рассматривание точной их формы не имеет значения, и поэтому можно считать, что такого рода максимум имеет форму равнобедренного треугольника с основанием, равным измеренной ширине линии. Тогда за ширину максимума на половине интенсивности можно принимать половину этого основания, что в данном случае составляет

$$B_0 = 0{,}1 \text{ мм}. \qquad (3)$$

Довольствоваться таким приближением можно и по той причине, что здесь идет речь лишь о сравнительно небольшой поправке к значительно большим в данном случае величинам B, в чем можно будет убедиться и из рассмотрения приводимых далее результатов.

Применительно к условиям опыта

$$\lambda = 0{,}06\text{Å}; \quad B_0 = 0{,}1 \text{ мм}; \quad L = 250 \text{ мм}$$

и к кубическим решеткам железа и его оксида вместо (1) можно написать:

$$ma = \frac{0{,}0573}{B_0 - 0{,}0004}, \tag{4}$$

а вместо (2)

$$ma = \frac{0{,}0534}{B - 0{,}0004}, \tag{5}$$

Для измерения ширины максимумов микрофотограммы копировались на кальку так, чтобы тонкая линия на копии приходилась посредине дрожащей линии микрофотограммы. При проведении линии фона обращалось внимание на плавный ее ход и на отсутствие каких бы то ни было перегибов. Самые измерения производились по всем доступным максимумам и по нескольким копиям с различных микрофотограмм. В итоге многочисленных измерений найдено, что величина B для железа составляет 0,0046, а для оксида 0,0035 радианов и что максимальное отклонение от среднего результата как в случае железа, так и в случае его оксида составляет 15%, а наиболее вероятное отклонение не превышает 10%. Эти средние результаты приведены в таблице, причем там же для наглядности приведены и результаты вычислений, которые получаются при игнорировании поправок в знаменателях уравнений (4) и (5).

Линейные размеры кристаллитов, вычисленные по разным формулам

	Железо	Оксид
Правильная формула (4)	13,5	18,5
» » (5)	12,7	17,0
Формула (4) без поправки	12,5	16,3
» (5)	11,1	14,8

Таблица показывает, что введение поправок желательно, так как они определенно превосходят ошибки измерений, но что, вместе с тем, вполне достаточно довольствоваться указанными приближенными поправками. Так или иначе, но применение как уравнения Брилля, так и уравнения Брэгга приводит к почти согласным результатам, причем наиболее вероятными, повидимому, можно считать следующие линейные размеры кристаллитов:

Кристаллит железа 13,0Å.

Возникший из него кристаллит оксида 17,5Å.

Имеющиеся в литературе данные о величине кристаллитов в предельной оксидной пленке на железе, повидимому, не противоречат приведенному здесь результату. Например, Нельсон [8], пренебрегая геометрическими и другими факторами, которые влияют на ширину линии, находит, что в большей своей части кристаллы оксида имеют размеры больше 15 Å. Наоборот, Хауль и Шун [9] находят величину 19 Å. Почти точно такая же величина получается и из измерений (без поправок) по микрофотограмме в статье Винкеля и Хауля [2] и из перерасчета приводимых ими данных.

показывающего, что ими была допущена ошибка* и что вместо приводимо ими величины 9 Å следует брать вдвое большую величину.

Найденные выше величины 13,0 и 17,5 Å представляют интерес в то отношении, что они, по крайней мере в нескольких опытах, относятс к полному превращению железа в оксид. Казалось бы поэтому, что он могут пролить свет на вопросы генезиса оксидной пленки на желез И действительно, принимая для решетки железа константу $a=3{,}0$** а для решетки оксида $a=8{,}4$ Å и считая кристаллы имеющими кубич скую форму, мы видим, что в ребре кристалла железа содержится четыр ребра ячейки, а в ребре кристалла оксида — два ребра ячейки, т. е. что из 4^3 ячеек железа при окислении возникает 2^3 ячеек оксида. Возможно что найденные целые числа ячеек не лишены известного значения для по нания в дальнейшем механизма роста оксидной пленки. Во всяком случае можно уже теперь считать, что каждый возникающий кристаллит оксид наследует атомы железа только от одного кристаллита металла. И действи тельно, поскольку в кристалле железа указанной величины и формы со держится $5^3+4^3=189$ атомов железа, а в кристалле оксида $32\times2^3=25$ ионов кислорода, отношение этих двух чисел составляет $^4/_3$, т. е. соста оксида может быть описан формулой Fe_3O_4 или, если допустить возмож ность ошибки на 10%, формулой Fe_2O_3.

Как было отмечено одним из нас [5], возможно также, что одна из ячее (по толще слоя) имеет состав Fe_3O_4, а вторая Fe_2O_3.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры
поверхностных слоев

Поступила
22.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Кочетков, Отчеты КЭИН АН СССР 1939—1940; Научно-иссл. ра химич. инст. АН СССР, 1940, стр. 137; Изв. АН СССР, ОХН, 1944, стр. 390.
2. A. Winkel u. R. Haul, Zschr. Elektrochem. 44, 611, 1938.
3. Gulbranson, Elektrochem. Soc. prepr., 81—15, 1942; 82—12, 1942.
4. Р. Бурштейн, Н. Шумилова, К. Гольберт, Журн. физ. хим. 20 789, 1946.
5. П. Данков, ДАН 23, 548, 1939.
6. П. Данков и Н. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, стр. 1225, 1938.
7. R. Brill, Zschr. Kristallogr. 87, 275, 1934.
8. H. Nelson, Journ. Chem. Phys. 5, 253, 1937.
9. R. Haul u. Th. Schoon, Zschr. Elektrochem. 45, 663, 1939.

* Ошибка в два раза была сделана для кристаллов железа, полученных из Fe(CO) и неправильный результат для оксида получился в результате подстановки этой непр вильной величины в расчетную химическую формулу.

** К этому побуждают результаты измерений этой константы у крайне малых кр сталлов. Подробнее об этом будет сообщено впоследствии.

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ПАРОВ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Г. Ф. Лесохина, О. М. Подуровская, К. А. Гольберт

В ранее опубликованных статьях [1, 2] дан анализ опытного материала по адсорбции из растворов. В настоящей работе рассматривается адсорбция из смеси насыщенных и ненасыщенных паров с большим относительным давлением. Экспериментальное исследование адсорбции смеси паров значительно более сложно, чем определение адсорбции из растворов. В связи с этим представляет интерес анализ возможности полуколичественных предсказаний адсорбции смеси паров по данным адсорбции из растворов. Как и в предыдущих работах, исходной точкой зрения является потенциальная теория.

Состав адсорбированной фазы в данном месте адсорбционного объема по потенциальной теории определяется уравнением (1):

$$\frac{b_1}{b_2^{\gamma}} = \frac{\eta_1}{\eta_2^{\gamma}} \exp \frac{A_1 - \gamma A_2}{RT}, \qquad (1)$$

где A_1 и A_2 — адсорбционные потенциалы, η_1 и η_2 — относительные давления компонентов, b_1 и b_2 — активности компонентов в адсорбированном растворе, γ — отношение молярных объемов компонентов. Теория Поляни допускает предположение о том, что активности в адсорбированной и объемной фазах равны при одинаковых концентрациях. Мы не будем пользоваться этим предположением, так как ранее [1, 2] было показано, что оно не всегда согласуется с опытными данными.

Сопоставим два опыта: по адсорбции из раствора и адсорбции из смеси паров, в которых $\eta_1/\eta_2^{\gamma} = a_1/a_2^{\gamma}$ (a_1 и a_2 — активности компонентов в объемном растворе). Из уравнения (1) очевидно, что в рамках потенциальной теории состав адсорбированной фазы в местах, заполненных адсорбатом, будет одинаков для этих двух опытов. Вследствие крутой характеристики угля уже при относительных давлениях порядка десятых долей адсорбция почти достигает своей максимальной величины. Обычно незаполненная часть адсорбционного пространства при относительных давлениях выше $^1/_{10}$ составляет меньше 10% от общей адсорбционной емкости угля. При аффинных характеристиках величина $\exp \frac{A_1 - \gamma A_2}{RT}$ в незаполненной адсорбатом области относительно мала и стремится к единице при $v = v_m$, т. е. при полном заполнении. Здесь v_m — статическая емкость угля. Тогда по теории Поляни состав адсорбированной фазы в этом месте адсорбционного объема близок к составу объемной фазы, и указанная часть адсорбционного объема не влияет существенно на величину эффективной адсорбции. В этом случае следует ожидать, что величины эффективной адсорбции из раствора и из насыщенной смеси паров при $\eta_1 \geqslant 0{,}1$ должны быть близки.

Однако и в общем случае ввиду незначительности незаполненной части адсорбционного объема его влияние на состав адсорбированной фазы крайне мало. Из этого следует, что при постоянном η_1/η_2^{γ} состав адсорбированной фазы в области, близкой к насыщению, почти не зависит от изменения общего давления смеси паров. При этом общее давление может изменяться в широком интервале.

Опытные данные по адсорбции из растворов рационально представлять в виде кривых эффективной адсорбции. Эффективная адсорбция равняется [1]

$$a_1^{\text{эфф}} = n_1 N_2' - n_2 N_1'. \qquad (2)$$

где n_1 и n_2 — адсорбция компонентов в молях на грамм угля, а N_1' и N_2' — молярные доли в равновесном адсорбентном растворе.

При адсорбции из паров нерационально пользоваться формулой (2), понимая под N_1' и N_2' молярную долю компонентов в смеси паров. При таком определении величина эффективной адсорбции отражала бы главным образом отличие в составе равновесных пара и жидкости, а не влияние адсорбционного поля на состав адсорбата (особенно при большой разности упругостей паров компонентов раствора).

В соответствии с вышеизложенным в случае адсорбции из ненасыщенной смеси паров удобно условно определить эффективную адсорбцию тем же уравнением (2), понимая под N_1' и N_2' молярные доли компонентов в растворе, для которого величина a_1/a_2^{γ} равняется η_1/η_2^{γ} в рассматриваемом опыте.

Такое определение эффективной адсорбции не имеет простого физического смысла величины Γ^N Адама-Гуггенгейма (3). Однако данное выше определение удобно еще тем, что при достаточно больших относительных давлениях смеси паров кривые эффективной адсорбции из растворов и паров должны приближенно совпадать. Представляет интерес сопоставить этот вывод из потенциальной теории с опытом. При этом предполагается, что адсорбция из раствора одинакова с адсорбцией из насыщенной смеси паров, равновесной с этим раствором. Здесь уместно остановиться на этом вопросе; такое равенство, строго говоря, не вытекает из термодинамики, так как в первом случае адсорбат граничит с раствором, а во втором — с паром. Указанное равенство не должно иметь места в общем случае при адсорбции на гладких поверхностях раздела фаз. В случае адсорбции на пористых адсорбентах при замене раствора паром силы, действующие на адсорбат, изменяются в среднем крайне незначительно, так как поверхность раздела адсорбата с объемной фазой мала по сравнению с поверхностью адсорбента.

Представляет также интерес рассмотреть разбираемый вопрос в рамках теории капиллярной конденсации. При адсорбции из растворов смешивающихся жидкостей ввиду отсутствия мениска эффект капиллярной конденсации вообще не проявляется. В случае адсорбции смеси паров состав адсорбированного раствора может быть проще всего найден следующим образом; как известно, парциальные упругости паров компонентов идеального раствора (p_1 и p_2), находящегося в капилляре радиуса r, равняются

$$p_1 = p_{01} N_1 \exp \frac{2\sigma \bar{v}_1}{r \cos\theta}, \qquad (3а)$$

$$p_2 = p_{02} (1 - N_1) \exp \frac{2\sigma \bar{v}_2}{r \cos\theta}, \qquad (3б)$$

где N_1 и N_2 — молярные доли компонентов в растворе $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ — молярные парциальные объемы компонентов раствора, θ — угол смачивания. Разделив первое уравнение на второе, возведенное в степень γ, найдем:

$$\frac{N_1}{(1-N_1)^{\gamma}} = \eta^1 \cdot \qquad (4)$$

Из уравнения (4) получается интересный вывод о том, что по теории капиллярной конденсации состав адсорбирующейся смеси не зависит от

гла смачивания и природы адсорбента (его структурной характеристики). казанными характеристиками определяется только общая величина дсорбции смеси паров. Состав адсорбента зависит только от величины η_1/η_2^{γ}. В случае адсорбции из растворов $\eta_1 = a_1$ $\eta_2 = a_2$ и составы адсорбента раствора одинаковы, как это и должно быть вследствие отсутствия мениска.

В настоящей работе исследовалась адсорбция смесей паров тех систем, которые были наиболее детально изучены ранее в работе, посвященной дсорбции из растворов. Таким образом, выбор систем определяется соображениями, изложенными в указанной выше статье.

Следует отметить, что для проверки некоторых из сформулированных выше соотношений особенный интерес представляло бы изучение адсорбции смесей паров с сильно отличными γ. Это, в частности, относится к вопросу о независимости состава адсорбата при больших значениях η от давления при постоянном η_1/η_2^{γ}, ибо при $\gamma = 1$ требование постоянства η_1/η_2^{γ} почти совпадает с условием постоянства состава пара.

Экспериментальная часть

Изучение адсорбции паров смешивающихся жидкостей проводилось по несколько измененному методу Бакра и Кинга [4] вакуумным и невакуумным методом. В обоих случаях адсорбентом служила фракция в 2,5 мм березового активированного угля, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110—120° С. При исследовании адсорбции из ненасыщенных смесей паров и во всех вакуумных опытах уголь, кроме того, подвергался специальной обработке — откачке от окклюдированных газов. Для этого ампула с углем соединялась с высоковакуумной установкой через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. После откачки угля (до 10^{-6} мм) при комнатной температуре ампула опускалась в печь, которая медленно нагревалась до 400° в течение 2 часов при непрерывной откачке угля. Эта температура поддерживалась в течение полутора часов, после чего нагрев выключался, печка снималась, но откачка не прекращалась до остывания угля.

Бензол (Кальбаум) дополнительно очищался и дважды перегонялся. Температура кипения 79,8° С при атмосферном давлении — 753 мм Hg. Коэффициент преломления $n_D^{20} = 1,5004$.

Четыреххлористый углерод (Кальбаум) сушился над P_2O_5 и дважды перегонялся. Температура кипения — 76,9° С при давлении 758 мм Hg. Коэффициент преломления $n_D^{20} = 1,4604$.

Методика вакуумных опытов

Приборы, изображенные на рис. 1, *а* припаивались к вакуумной установке. Затем одно колено заливался отмеренный объем жидкости, а в другое загружалась навеска угля и оба колена запаивались. Шарик с жидкостью опускался в сосуд Дьюара с жидким азотом и аппарат откачивался сначала при комнатной температуре до присоса, а затем с прогревом угля при 400° в течение 30—40 мин. После полного остывания аппарат при непрерывной откачке запаивался от установки и погружался в термостат с температурой 25°С (адсорбция из насыщенных паров). В случае опытов адсорбции из ненасыщенных паров прибор погружался в два термостата: колено с углем — в термостат при 25° С, а колено с жидкой смесью — в сосуд Дьюара со льдом при температуре 0° С. Продолжительность опытов адсорбции паров при этой методике была 19—20 суток. По окончании опыта сосуд приподымался, разрезался на две части, они закрывались наконечниками, и каждая часть взвешивалась отдельно. Эти данные позволяли вычислять вес адсорбировавшихся паров (привес угля) и количество оставшейся жидкой смеси.

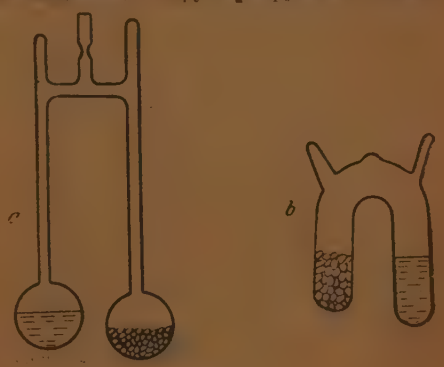


Рис. 1

Состав раствора после опыта определялся с помощью интерферометра. Исходный вес смеси находили как сумму привеса угля и веса оставшейся жидкости.

Равновесные давления определяются составом и температурой раствора. Они рассчитывались по уравнениям для парциальной упругости пара системы бензол — четыреххлористый углерод, приведенным в работе Скачарда, Вуда и Мохеля [5].

Время, необходимое для установления равновесия, определяли предварительными опытами. Кроме того, холостыми опытами проверялось, не происходит ли потери компонента при откачке. Для этого проводилась вся последовательность операций по вышеизложенной методике, но без угля. Опыты показали, что ни вес, ни состав жидкости не изменялись.

Невакуумные опыты проводились в сосудах второго типа (рис. 1, *b*). В этом случае откачка не производилась; жидкость и адсорбент загружались по весу в разные колена и затем они запаивались. Благодаря значительному сокращению длины пути и увеличению диаметра соединяющей трубки в сосудах этого типа, несмотря на присутствие воздуха, продолжительность опыта уменьшалась до 5—7 дней. В остальном опыт проводился аналогично вышеизложенному.

Расчет результатов опыта

При изложении расчета, мы для краткости относим все экстенсивные величины к одному грамму угля.

Пусть A — общее количество исходной смеси в граммах; x — весовой процент бензола в исходной смеси, а x' — в равновесной. Обозначив через n суммарную адсорбцию обоих компонентов, получаем для адсорбции компонентов n_1 и n_2 следующие выражения:

$$n_1 = Ax - (A - n)x' = A(x - x') + nx',$$
$$n_2 = n - n_1. \qquad (5)$$

По найденным таким образом значениям n_1 и n_2 легко вычислить состав адсорбированной фазы.

Эффективная адсорбция в опытах с ненасыщенными парами вычислялась по указанному выше способу. Такой способ, как уже отмечалось, удобен для сопоставления с данными по адсорбции из растворов и насыщенных смесей паров.

В случае адсорбции из насыщенных смесей паров расчет проводился по формуле:

$$a'_{\text{эфф}} = T\Delta N, \qquad (6)$$

где T — общее число молей смеси, взятых на опыт, а ΔN — изменение состава. Легко показать, что расчет по формуле (6) совпадает с расчетом по формулам (2) и (5).

На приводимых ниже графиках во всех случаях откладывается на оси ординат эффективная адсорбция, а на оси абсцисс молярная доля компонента в растворе, эффективная адсорбция которого положительна. В опытах с насыщенными парами эта молярная доля представляет содержание компонента в растворе, равновесном с парами. В случае адсорбции из ненасыщенной смеси паров это есть молярная доля в растворе, для которого a_1/a_2^{∞} равняется η_1/η_2^{∞} в данном опыте.

Результаты опытов. Были проведены опыты по адсорбции из насыщенных смесей паров для системы бензол—четыреххлористый углерод на березовом угле и асканите (рис. 2 и 3), из системы бензол—циклогексан (рис. 4) и циклогексан—четыреххлористый углерод (рис. 5) на березовом угле. На этих рисунках полученные результаты сопоставляются с данными по адсорбции из растворов [1]. Все опыты по адсорбции из насыщенных смесей паров проводились по невакуумной методике. Сопоставление данных по адсорбции из растворов (сплошные кривые) и смесей паров (пунктир), полученных по одному и тому же методу, показывает, что кривые эффективной адсорбции совпадают в пределах ошибок опыта. Таким образом, адсорбция из растворов одинакова с адсорбцией из насыщенных смесей паров, равновесных с этими растворами. Как указывалось выше, такой результат следовало ожидать для случая адсорбции на пористых адсорбентах.

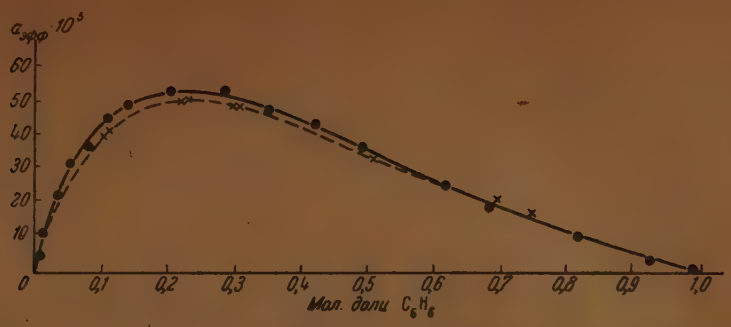


Рис. 2. $C_6H_6 - CCl_4$. Адсорбция из раствора — ● —, адсорбция насыщенных паров — — × —, $t = 25°$ С. Адсорбент — БАУ

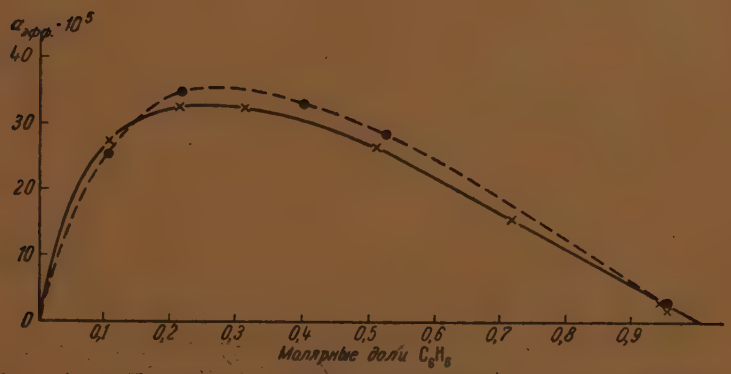


Рис. 3. $C_6H_6 - CCl_4$. Адсорбция из растворов — × —, адсорбция насыщенных паров — — ● — —, адсорбент — асканит, $t = 25°$

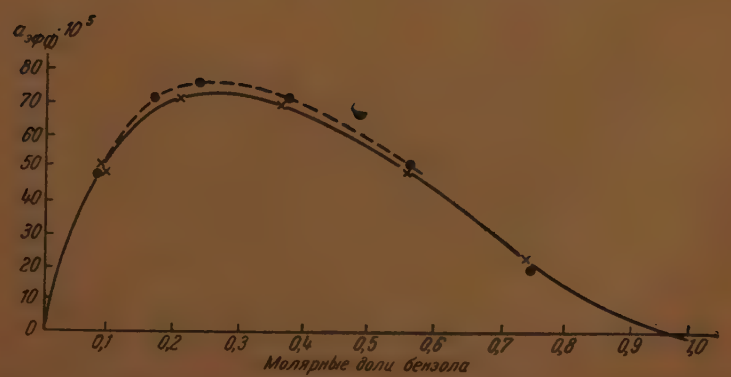


Рис. 4. $C_6H_6 - C_6H_{12}$. Адсорбция из растворов — × —, адсорбция насыщенных паров — — ● — —, адсорбент — БАУ, $t = 25°$

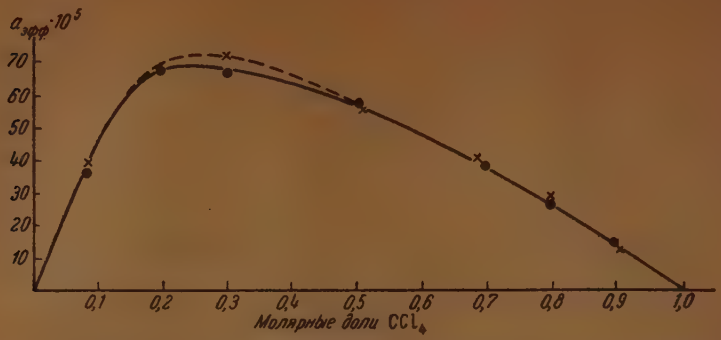


Рис. 5. $CCl_4 - C_6H_{12}$. Адсорбция из растворов —●—, адсорбция насыщенных паров — — × — — —, адсорбент — БАУ, $t = 25°$

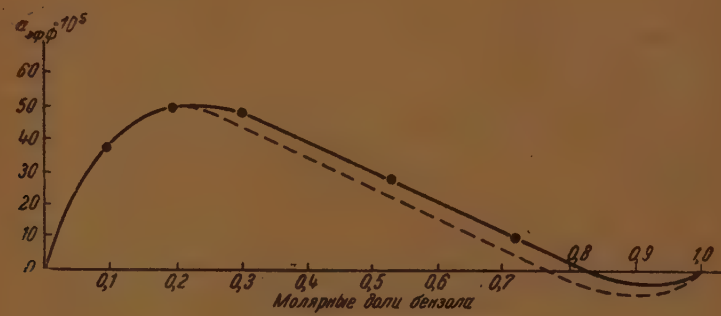


Рис. 6. $C_6H_6 - CCl_4$. $t = 25°$.
Адсорбция из растворов адсорбент — обезгаженный БАУ —·—·—, адсорбция ненасыщенных паров, вакуумный метод — — — — —

На рис. 6 сопоставляются данные по адсорбции из растворов и из ненасыщенных смесей паров с относительным давлением, лежащим в пределах 0,25—0,30. Опыты проводились по вакуумной методике, описанной выше.

При исследовании адсорбции из растворов применялся уголь, предварительно обезгаженный на высоковакуумной установке. В этом случае наблюдается крайне незначительная положительная эффективная адсорбция четыреххлористого углерода в области его разбавленных растворов. В остальном кривые эффективной адсорбции, относящиеся к предварительно откачанному и неоткачанному углям, весьма близки.

Найденные на опыте величины адсорбции компонентов ненасыщенной смеси паров были увеличены в отношении общего адсорбционного объема к части объема, заполненного адсорбатом. На основании этих данных была построена кривая эффективной адсорбции по изложенному выше способу.

Близость двух кривых рис. 6 показывает, что данные по адсорбции из растворов могут служить для полуколичественных предсказаний адсорбции смеси паров при больших относительных давлениях.

Авторы выражают глубокую благодарность А. А. Жуховицкому за ценные указания в процессе проведения этой работы и постоянный интерес к ней.

Выводы

1. Показано, что адсорбция из растворов на пористых адсорбентах близка к адсорбции из насыщенных смесей паров, равновесных с этими растворами.

2. Адсорбция из растворов может служить для полуколичественных предсказаний адсорбции смеси паров на угле при больших относительных давлениях ($\eta \geq 0.1$).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.XII.1947.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесохина, Гольберт, Жуховицкий. Адсорбция из растворов на пористых адсорбентах. Журн. физ. хим. **22**, 363, 1948.
2. Лесохина, Гольберт, Жуховицкий, Адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидкостей Журн. физ. хим. **22**, 968, 1948.
3. Adam a. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. **139**, 218, 1933.
4. Bakr a. King, Journ. Chem. Soc. **119**, 454, 1921.
5. Scatchard, Wood, Mochel, Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 712, 1946.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Г. Ф. Лесохина, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий

Состав адсорбированной фазы определяется влиянием поля адсорбента и свойствами адсорбата. Исследование адсорбции из растворов дает ценные сведения о тех изменениях, которые претерпевают компоненты раствора, переходя в поверхностную фазу, и позволяет, таким образом, получить материал о физическом состоянии адсорбированной фазы.

Для изучения специфических свойств поверхностной фазы надо, очевидно, выбрать такие системы, для которых вид кривых эффективной адсорбции определялся бы в основном отклонением свойств адсорбата от свойств объемного раствора, а не разностью адсорбционных потенциалов компонентов.

Системами подобного рода являются растворы, компоненты которых имеют близкое значение удельного адсорбционного потенциала (A/v); их исследованию была посвящена первая часть настоящей работы [1].

Интересные качественные выводы о свойствах адсорбата можно получить, кроме того, при анализе данных по адсорбции из растворов несмешивающихся жидкостей. В этом случае изменение свойств раствора в адсорбированном состоянии должно сильно сказываться на взаимной растворимости компонентов, а следовательно, — на составе поверхностной фазы. Для этого нами была исследована адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидкостей.

Экспериментальная часть

Методика проведения этих опытов была такая же, как и в случае адсорбции из растворов, близких к идеальным [1]. В ампулу засыпалось отвешенное количество березового угля и заливалось по весу около 20 см³ одного из компонентов. После этого второй компонент прибавлялся в таком количестве, чтобы после установления равновесия с углем раствор оказался гомогенным; это количество определялось рядом предварительных опытов. Затем ампула запаивалась и встряхивалась в водяном термостате в течение двух суток.

По окончании опыта ампула переносилась в воздушный термостат той же температуры и раствор быстро отфильтровывался от угля. Затем, в запаянной ампуле определялась температура помутнения раствора, как это делается в методе Алексеева [2]. Концентрация раствора после адсорбции находилась по кривой взаимной растворимости компонентов раствора [3]. На опыте легко определить температуру помутнения с точностью 0,5°, что отвечает ошибке определения концентрации в 0,05—0,1 молярных процентов.

Эффективная адсорбция рассчитывалась по формуле:

$$a_{1\,\text{эфф}} = \frac{n(N_{01}-N'_{01})}{g}, \qquad (1)$$

где N_{01} — состав, который имел бы раствор до опыта при полной смешиваемости компонентов, N'_{10} — состав раствора после адсорбции, g — вес ад-

сорбента, n — число молей обоих компонентов, взятых на опыт. Формула (1) легко получается из определения Геймана и Бой [4] или Г^N Адама и Гуггенгейма [5].

Знание состава адсорбированной фазы позволяет наиболее наглядно проанализировать опытный материал. Однако нельзя найти точное значение состава адсорбата по одной величине эффективной адсорбции. Для наших целей достаточна полуколичественная оценка состава адсорбированной фазы, которая может быть получена в предположении аддитивности объемов компонентов в адсорбированной фазе и несжимаемости адсорбата.

В этом случае состав N_1' адсорбированной фазы равняется:

$$N_1' = \frac{a_1^{\text{эфф}}(v_1 N_1' + v_2 N_2')}{v_m} + N_{01}', \qquad (2)$$

где v_1 и v_2 — молярные объемы 1-го и 2-го компонентов, v_m — статическая емкость угля, которая равняется 0,53 см³/г по характеристическим кривым для данного угля [3].

Результаты опытов

Опыты проводились с двумя системами ацетонитрил—циклогексан (табл. 1) и нитрометан—циклогексан (табл. 2).

Таблица 1

Система ацетонитрил—циклогексан

Компонент раствора	Температура C°	Состав равновесного раствора мол. %	Эффективная адсорбц. $a_{\text{эфф}}\ 10^6$	Состав адсорбата мол. %	Состав сопряженных слоев, мол. %
Циклогексан	41,0	6,25	200	32,6	9,5
Циклогексан	41,3	8,0	150	27,5	9,5
Ацетонитрил	41,3	3,0	460	64,3	6,5
Ацетонитрил	41,3	3,75	560	77,0	6,5

Таблица 2

Система нитрометан—циклогексан

Компонент раствора	Температура C°	Состав равновесного раствора мол. %	Эффективная адсорбц. $a_{\text{эфф}}\ 10^{-5}$	Состав адсорбата мол. %	Состав сопряженных слоев мол. %
Нитрометан	41,3	2,5	600	78,2	4,6
Нитрометан	41,0	1,5	408	59,2	4,5
Циклогексан	43°	4,75	204	32,3	5,5
Циклогексан	43°	4,5	130	20,0	5,5

В этих таблицах приводятся во втором столбце температура опыта, в третьем — состав равновесного раствора, в четвертом — эффективная адсорбция, рассчитанная по формуле (1); в пятом состав адсорбата, вычисленный по формуле (2); в шестом составы сопряженных слоев при температуре опыта. Шестой столбец указывает, таким образом, область расслаивания объемных растворов. Во всех случаях состав относится к компоненту, по отношению к которому равновесный раствор разбавлен. Название этого компонента дается в первом столбце. Как видно из табл. 1, в опытах, в которых растворителем служит ацетонитрил, растворимость в объемной фазе равняется 9,5 мол.%; с другой стороны, содержание этого

компонента на угле равняется 27—33%, т. е. значительно превышает его растворимость в объемной фазе.

Такая же картина получается и в случае растворов циклогексана и нитрометана. Содержание циклогексана в адсорбированной фазе равняется в этих опытах 20—30% при его растворимости в объемной фазе, равной 5,5%. Таким образом, эффективная адсорбция циклогексана положительна из разбавленных по отношению к нему растворов.

Результаты опытов по адсорбции из растворов, в которых растворителем является циклогексан, показывают, что содержание растворенного вещества (ацетонитрила или нитрометана) в адсорбенте лежит в пределах 60—80% при их растворимости в объемной фазе, равной 5—6%. Таким образом, и в этом случае преимущественно сорбируется компонент, по отношению к которому раствор разбавлен.

Во всех опытах состав адсорбата лежит в области расслаивания объемных растворов далеко от границ взаимной растворимости компонентов. Это положение может быть сформулировано как увеличение взаимной растворимости компонентов в адсорбированном состоянии. Совместная адсорбция паров ограниченно растворимых жидкостей наблюдалась в ряде работ ([3], [6]).

Обсуждение результатов

При теоретическом анализе опытного материала целесообразно исходить из простейших картин адсорбции, отвечающих теориям Лангмюра и Поляни. Применение такого подхода к опытному материалу по адсорбции из растворов смешивающихся жидкостей привело к ряду интересных выводов, касающихся отличия свойств адсорбированной и объемной фаз [1].

Рассмотрим теперь по теории Поляни адсорбцию из растворов компонентов с крайне малой взаимной растворимостью. Допустим, что кривые удельного адсорбционного потенциала компонентов (A/V) не пересекаются (здесь A — адсорбционный потенциал, а V — молярный объем компонента). Будем для краткости называть вторым компонентом тот, для которого величина A/V больше. В этом случае в любом элементе dV адсорбционного пространства молярная доля второго компонента больше, чем в объемном растворе.

Рассмотрим сначала адсорбцию из слоя, богатого первым компонентом. При увеличении концентрации второго компонента в объемном растворе его содержание в элементе dV адсорбционного пространства может достигнуть предела растворимости. С этого момента в данном элементе объема dV будет находиться слой, богатый вторым компонентом. В случае гладкого адсорбента с одинаковым во всех местах значением потенциала при этом имелся бы скачок на кривой эффективной адсорбции. Однако концентрация, при которой должен быть скачок, зависит от величины разницы A/V для обоих компонентов. Так как в случае пористого адсорбента величина удельного потенциала для различных мест адсорбционного пространства изменяется непрерывно, на реальной изотерме адсорбции в рассматриваемой схеме не должно быть скачка, а возможен только резкий подъем в ходе кривой эффективной адсорбции второго компонента.

Концентрация, при которой начинается это изменение, зависит от максимального значения A/V для данного адсорбента. При дальнейшем увеличении концентрации в объемном растворе все большая часть адсорбционного пространства будет заполняться слоем, богатым вторым компонентом.

Таким образом, в разных местах адсорбционного объема при некоторых концентрациях могут находиться различные слои и, в рамках теории Поляни, будет иметь место совместная адсорбция ограниченно растворимых компонентов. Количественное описание требует учета влияния давления на растворимость и знание кривых A/V.

В случае адсорбции из слоя, богатого вторым компонентом, содержание первого компонента в адсорбате не должно превышать его растворимости. Следует отметить, что растворимость зависит от давления и поэтому она различна в разных местах адсорбционного объема. Для большинства несмешивающихся жидкостей молярный парциальный объем каждого компонента возрастает при разбавлении, соответствуя расширению при смешивании чистых жидкостей. В этом случае взаимная растворимость жидкостей уменьшается с повышением давления [7] и, следовательно, суживается предел их растворимости и в адсорбционном объеме. Учет влияния давления на растворимость не изменяет общей картины адсорбции из несмешивающихся жидкостей.

Ясно, что эффективная адсорбция второго компонента в рассматриваемом случае положительна во всей области концентраций. Она положительна, таким образом, и при адсорбции из слоя, богатого вторым компонентом, и при адсорбции из слоя, в котором растворителем является первый компонент.

Сопоставление уже одного этого вывода с опытными данными может дать ответ на вопрос об отличии свойств адсорбированного и объемного растворов.

Представляет, однако, интерес более детальное сопоставление выводов из опытного материала с выводами, вытекающими из обобщения теории Поляни.

Состав адсорбированной на угле фазы определяется следующим уравнением [1]:

$$\frac{a_1}{a_2^{\gamma}} = \frac{a_{01}}{a_{02}^{\gamma}} \cdot C, \tag{3}$$

где $C = \exp \frac{A_1 - \gamma A_2}{RT} = \exp \frac{v_1}{RT}\left(\frac{A_1}{v_1} - \frac{A_2}{v_2}\right)$.

В уравнении (3) a_1 и a_2, a_{01} и a_{02} — активности компонентов в адсорбированном и объемном растворах. Для слоя, богатого первым компонентом, отношение a_1/a_2^{γ} может изменяться от $+\infty$ до $a_{1н}/a_{2н}^{\gamma}$, а для слоя, богатого вторым компонентом,— от $a_{1н}/a_{2н}^{\gamma}$ до 0. Величина $a_{1н}/a_{2н}^{\gamma}$ зависит от давления, так как с давлением изменяется взаимная растворимость жидкостей, и a_1/a_2^{γ}, которое при постоянном составе не зависит от давления, будет отвечать другому составу при изменении давления. Однако в случае крайне незначительной взаимной растворимости

$$\frac{a_{1н}}{a_{2н}^{\gamma}} \approx \frac{N_1'}{(N_2'')^{\gamma}} \approx 1$$

(здесь под первым слоем (′) мы понимаем слой, богатый первым компонентом); N_1' и N_2'' — молярные доли первого компонента в первом слое и второго во втором.

Из изложенного следует, что в тех местах адсорбционного объема, для которых имеет место неравенство

$$\frac{a_{01}}{a_{02}^{\gamma}} C > \frac{a_{1н}}{a_{2н}^{\gamma}} \approx \frac{N_1'}{(N_2'')^{\gamma}} \approx 1, \tag{5}$$

будет преобладать первый компонент.

В обратном случае

$$\frac{a_{01}}{a_{20}^{\gamma}} \cdot C < \frac{a_{1н}}{a_{2н}^{\gamma}} \approx \frac{N_1'}{(N_2'')^{\gamma}} \approx 1 \tag{6}$$

данный элемент адсорбционного объема будет заполнен раствором, отвечающим составу слоя, богатого вторым компонентом *. Когда для всех мест адсорбционного пространства выполняется одно из неравенств (5) или (6), состав адсорбированной фазы должен лежать в пределах одного из двух сопряженных слоев.

При невыполнении этого условия, в рамках теории Поляни, возможна совместная адсорбция обоих взаимно нерастворимых компонентов. Это имеет место (в широком интервале концентраций) в случае адсорбции из растворов, в которых растворителем является циклогексан. Рассмотрим, например, адсорбцию из растворов нитрометана в циклогексане. Подставив в неравенство (6) минимальное значение разности A/v компонентов ≈ -3 кал, найдем, что $a_{02} > 0{,}8$.

Подстановка максимального значения разности $A/v \approx -27$ кал в неравенство (5) дает $a_{02} < 0{,}1$. Таким образом, в области концентрации нитрометана, лежащей приблизительно между 10 и 80% от насыщения, оба компонента сорбируются по теории Поляни совместно. Ниже 10% должен адсорбироваться практически только циклогексан, а выше 80% — только нитрометан. Следовательно, сама по себе совместная адсорбция ограниченно растворимых компонентов в этом случае не противоречит теории Поляни.

К более надежным результатам приводит рассмотрение адсорбции из растворов, в которых растворителем является нитрометан или ацетонитрил. Очевидно, что в этом случае для всей области концентрации циклогексана выполняется неравенство (6). Таким образом, при адсорбции из указанных выше растворов содержание циклогексана в адсорбированной фазе должно быть меньше его растворимости. Опыт, однако, показывает (см. табл. 1 и 2), что при адсорбции из растворов циклогексана в ацетонитриле и нитрометане состав адсорбированной фазы лежит в пределах гетерогенной области объемных растворов далеко от границ растворимости рассматриваемых компонентов, а эффективная адсорбция циклогексана положительна. Эти факты находятся в явном противоречии с теорией Поляни, отождествляющей свойства адсорбированной и объемных фаз. Рассмотрение полученных нами опытных данных по адсорбции из растворов ограниченно растворимых жидкостей показывает, что эффективная адсорбция любого компонента из его разбавленного раствора положительна. Таким образом, в этом случае в адсорбированной фазе имеется сильная тенденция к отрицательным отклонениям. Она особенно наглядна, так как компоненты, не смешивающиеся в объемной фазе, растворяются друг в друге в значительной степени в адсорбированном состоянии.

Тенденция к отрицательным отклонениям в адсорбированной фазе не должна обязательно во всех случаях приводить к полной смешиваемости компонентов. При наличии отрицательных отклонений подъем на кривой эффективной адсорбции будет иметь место при концентрации большей, чем в отсутствие этих отклонений**.

Таким образом, тенденция к отрицательным отклонениям в адсорбированной фазе, наблюденная нами на опытах адсорбции из растворов, близких к идеальным [1], оказывается закономерностью, имеющей более общий характер, и подтверждается для систем с ограниченно растворимыми компонентами.

---

* Логарифмируя неравенство (5) для случая крайне незначительной взаимной растворимости, получим:

$$(RT \ln a_{01} + A_1) - \gamma (RT \ln a_2 + A_2) > 0. \qquad \text{(a)}$$

Левая часть этого неравенства представляет работу вытеснения одного компонента другим. Выражение (а) отчетливо показывает физический смысл написанных выше неравенств.

** Подобное явление — S-образную изотерму адсорбции — из растворов наблюдал А. В. Киселев с сотрудниками (доклад на коллоквиуме).

Поэтому рационально рассмотреть возможные общие причины, приводящие к отклонениям указанного типа.

Для упрощения рассмотрим случай адсорбции из разбавленного раствора. Обозначим работу, совершаемую системой при переносе молекулы компонента A из середины чистой жидкости A в середину чистого компонента B символом A_v, а работу переноса молекулы A из поверхностного слоя компонента A в поверхностный слой компонента B символом A_s. Рассматриваемая закономерность сводится к следующему утверждению: $A_s > A_v$. Другими словами, свободная энергия системы уменьшается больше при переносе молекулы A из поверхностного слоя A в поверхностный слой B, чем в случае переноса молекулы A из середины компонента A в середину B. Это обусловливается в ряде случаев особенностями упаковки молекул в поверхностном слое по сравнению с серединой жидкости. В середине жидкости B молекула A со всех сторон окружена молекулами B. Допустим, что молекула A имеет часть (группу), которая взаимодействует слабее с молекулами B, чем взаимодействие молекул B между собой. Тогда при введении молекулы A в середину раствора B затрачивается не полностью скомпенсированная работа на раздвижение молекул B. В поверхностном слое молекула A граничит с B не со всех сторон. Это создает дополнительные возможности для упаковки в поверхностном слое. Молекула A использует эту возможность, располагаясь так, чтобы удалить указанную часть от молекул B. Такая ориентация приводит к отрицательным отклонениям.

Наиболее наглядно этот эффект проявляется в случае водных растворов спирта и кислот на границе с воздухом, где возникают значительные отрицательные отклонения в поверхностном слое по сравнению с серединой раствора. Подобный, но обращенный случай, дает система изоамиловый спирт — изоактан на границе с силикагелем (на которой спирт ориентируется гидроксильными группами к твердому адсорбенту) [8].

Следует отметить, что в случае физической адсорбции выигрыш энергии, связанный с улучшением межмолекулярного взаимодействия, вполне сравним по своей величине с действием адсорбционного поля (разницей удельных адсорбционных потенциалов).

Адсорбционное поле может приводить, вообще говоря, и к ориентации, не выгодной в отношении межмолекулярного взаимодействия компонентов в поверхностном растворе. Таким образом, рассмотренный, выше эффект в одних случаях будет действовать в том же направлении, как и поле, а в других — в противоположном. Ясно, однако, что существование новых возможностей, связанных с наличием поверхности, должно приводить к превалированию случаев отрицательного отклонения.

Выше были рассмотрены в качестве причины отрицательных отклонений лишь изменения энергии межмолекулярного взаимодействия. Не менее важным фактором является изменение энтропии. Для некоторых из рассмотренных нами ранее систем [1] (случай $B\gamma$, близкого к единице) мало вероятно, чтобы энергетический эффект играл существенную роль. Мы рассмотрим здесь одну из возможных общих причин, приводящих к увеличению энтропии, играющую, как нам кажется, часто существенную роль.

По принятой трактовке величина активности включает в себя все отклонения от теории Поляни. Как уже указывалось выше, истинная картина сорбции на пористых адсорбентах должна лежать между физическими представлениями теории Поляни и Ленгмюра. Для того чтобы представить себе направление изменения активности в поверхностном слое, к которому приводит переход от картины Поляни к картине Ленгмюра, рассмотрим следующий простой случай.

Пусть энтропия смешения объемного раствора меньше, чем таковая для идеального раствора. В объемном растворе это может повести к положительным отклонениям от закона Рауля или может быть скомпенсировано

энергетическим взаимодействием. Пусть адсорбент имеет, соответственно картине Лангмюра, отдельные центры (пещерки). Молекулы, адсорбированные на них, не взаимодействуют друг с другом. Тогда энтропия в поверхностном слое будет больше, чем в объемном растворе, так как она соответствует энтропии смешения идеального раствора. Очевидно, что в этом случае будет иметь место закономерность указанного выше типа.

Мы рассмотрели некоторые возможные причины отрицательных отклонений. Детальный анализ отдельных систем требует изучения температурной зависимости адсорбции и не входит в рамки этой работы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесохина, К. Гольберт, А. А. Жуховицкий, Адсорбция из растворов на пористых адсорбентах. Журн. физ. хим. **22**, 363, 1948.
2. Тарасенков, ЖОХ **1**, 71, 1931.
3. Подуровская, Диссертация, Институт им. Карпова, 1946.
4. Heymann a. Boye, Kolloid. Zeshr. **63**, 159, 1933.
5. Adam a. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. **A. 139**, 218, 1933.
6. Almand, Proc. Roy. Soc. **A. 129**, 252, 1930.
7. Гильдебрандт, Растворимость неэлектролитов, М., 1938.
8. Bartell a. Benner, Journ. Phys. Chem. **46**, 847, 1942.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПАРАХОРЫ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

М. Г. Воронков

Высокая реакционноспособность винилалкиловых (α, β-непредельных) эфиров строения: $R_1R_2C{=}CHOAlk$ (R_1, R_2=H, алкил) давно привлекала внимание исследователей. Химия винилалкиловых эфиров в настоящее время изучена достаточно хорошо и полно, в особенности благодаря исследованиям русских ученых (Бутлеров, Эльтеков, Фаворский, Шостаковский и др.). Однако до сих пор еще не было работ, посвященных определению физико-химических свойств этих соединений. С целью заполнить этот пробел нами предпринято измерение ряда физических констант чистых винилалкиловых эфиров, вычисление их молекулярных свойств и нахождение зависимости между ними и структурой α, β-непредельных эфиров.

В настоящей работе приводятся полученные нами данные измерения поверхностного натяжения ряда винилалкиловых эфиров, которые до сих пор в этом отношении не были изучены.

Результаты наших измерений поверхностного натяжения представлены в последней графе табл. 1, содержащей также температуры кипения, плотности и коэффициенты преломления исследованных винилалкиловых эфиров.

Таблица 1

Поверхностное натяжение и другие физические константы винилалкиловых эфиров

№	Формула	T кип. °C при 760,0 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	$\gamma^{20} \pm 0{,}08$ дин. см
1	$CH_2=CHOC_2H_5$	35,72 *	0,7531	1,37657	19,00
2	$CH_2=CHOC_3H_7$-*i*	55,54—55,65 *	0,7534	1,38475	18,72
3	$CH_2=CHOC_3H_7$	65,00 *	0,7674	1,39084	20,62
4	$CH_2=CHOC_4H_9$-*i*	82,98 *	0,7681	1,39656	20,54
5	$CH_2=CHOC_4H_9$	93,82 *	0,7792	1,40166	21,95
6	$CH_2=CHOC_5H_{11}$-*i*	112,4—112,6 **	0,7826	1,40726	22,48
7	$CH_2=CHOC_6H_{13}$	143,5—143,7 **	0,7962	1,4173	24,52
8	$CH_2=CHOC_7H_{15}$	169,3—169,6 **	0,8021	2,42200	25,45
9	$CH_3CH=CHOC_2H_5$ ***	69,1—69,4 **	0,7754	1,39862	21,44
10	$(CH_3)_2CH=CHOC_2H_5$	94,0 **	0,7757	1,40528	21,62
11	$C_2H_5CH=CHOC_2H_5$ ***	94,9—95,3 **	0,7761	1,40627	22,09

* ± 0,05° C.
** ± 0,1° C.
*** Повидимому, смесь cis- и trans-изомеров.

Исходные винилалкиловые эфиры получались разработанным нами методом путем отщепления спиртов от соответствующих ацеталей в присутствии анилинсульфата или сульфаниловой кислоты по схеме:

$$R_1R_2CH-CH(OAlk)_2 \rightarrow AlkOH + R_1R_2C=CHOAlk. \quad (I)$$

Для дальнейшей очистки они промывались несколько раз раствором щелочи и затем водой, сушились над сплавленным KOH и перегонялись над ним*. После этого эфиры обрабатывались длительное время на холоду металлическим натрием и по отделении от последнего перегонялись на колонке. Очищенные таким образом винилалкиловые эфиры совершенно не изменяют блестящей поверхности натрия и при анализе методом гидролитического оксимирования [1] отвечают 99,8—100% чистого вещества.

Поверхностное натяжение измерялось при 20° (температура в термостате поддерживалась с точностью ±0,01° С) методом максимального давления пузырьков в приборе нашей конструкции [2]. Отсчеты производились на микроманометре Прандтля, снабженным короткофокусной лупой. Точность измерений ±0,08 дин. см$^{-1}$.

Плотность измерялась при помощи пикнометра Реньо на 5 мл, а коэффициенты преломления — на рефрактометре Пульфриха.

Температуры кипения измерялись нормальными термометрами с делениями на 0,1° С. Определения проводились при нескольких давлениях, близких к нормальному, и приводились к 760 мм.

Из полученных значений поверхностного натяжения и плотности были вычислены парахоры для всех исследованных винилалкиловых эфиров. В табл. 2 приведены найденные парахоры (I) в сравнении с вычисленными по Сегдену (II), [3], Самуэлю (III) [4] и Мэмфорду и Филлипсу (IV) [5].

Таблица 2

Найденные и вычисленные парахоры винилалкиловых эфиров

№	Формула	*P* найдено (I)	*P* вычисл. (II)	Расхожд. % (I—II)	*P* вычисл. (III)	Расхожден. % (I—III)	*P* вычисл. (IV)	Расхожден. % (I—IV)
1	$CH_2=CHOC_2H_5$	199,8	199,2	+0,3	199,7	+0,0	199,0	+0,4
2	$CH_2=CHOC_3H_7$-*i*	237,8	238,2	+0,2	238,7	—0,4	236,0	+0,8
3	$CH_2=CHOC_3H_7$	239,0	238,2	+0,3	238,7	+0,1	239,0	±0,0
4	$CH_2=CHOC_4H_9$-*i*	277,6	277,2	+0,2	277,7	—0,0	276,0	+0,6
5	$CH_2=CHOC_4H_9$	278,2	277,2	+0,4	277,7	+0,2	279,0	—0,3
6	$CH_2=CHOC_5H_{11}$-*i*	317,7	316,2	+0,5	316,7	+0,3	316,0	+0,5
7	$CH_2=CHOC_6H_{13}$	358,3	355,2	+0,9	355,7	+0,7	359,0	—0,2
8	$CH_2=CHOC_7H_{15}$	398,3	394,2	+1,0	394,7	+0,9	399,0	—0,2
9	$CH_3CH=CHOC_2H_5$	239,0	238,2	+0,3	238,7	+0,1	239,0	±0,0
10	$(CH_3)_2C=CHOC_2H_5$	278,4	277,2	+0,4	277,7	+0,2	276,0	+0,8
11	$C_2H_5CH=CHOC_2H_5$	279,8	277,2	+0,9	277,7	+0,7	279,0	+0,3
	Среднее расхождение в %			+0,5		+0,3		+0,3

Таким образом парахоры, вычисленные из атомных инкрементов, по Самуэлю и Мэмфорду и Филлипсу, в общем удовлетворительно совпадают с найденными (среднее расхождение +0,3%), хотя в отдельных случаях величина ошибки достигает 0,8—1,0%.

За последние годы появилась серия работ Гиблинга [6, 7, 8], посвященных разработке нового метода вычисления парахоров. В отличие от ранее существовавших способов, их вычисления из атомных констант, этот автор предлагает определять «групповые значения» парахоров и, учитывая взаимодействие отдельных частей молекулы, вносить на это определенные поправки. Метод групповых значений, как показал Гиблинг на обширном материале, дает хорошее совпадение между вычисленными и найденными значениями парахора и, таким образом, позволяет более успеш-

* Высококипящие эфиры перегонялись в вакууме.

но применять его для разрешения проблем строения органических соединений.

Исследования Б. Арбузова и Виноградовой [9] подтвердили, что метод вычисления парахоров Гиблинга может с успехом применяться для решения вопросов о структуре элементо-органических соединений.

При вычислении парахора винилалкиловых эфиров по Гиблингу необходимо вывести стандартное групповое значение (S . V.) для характерной для этих соединений группировки: (C)=CH—(O).

Величина этого значения, вычисленная из найденных нами парахоров, оказывается равной 33,5. Таким образом, при замене в группировке (C)= =CH—(C) (S. V. 34,3) атома углерода, соседнего с двойной связью, на кислород, происходит понижение группового парахора на 0,8, т. е. на такую же величину, как при переходе от группировки $\begin{matrix}(C)\\(C)\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!(C)$ (S.V. 22,2 к группировке $\begin{matrix}(C)\\(C)\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!(O)$ (S. V. 21,4) [7].

Результаты вычисления парахоров винилалкиловых эфиров по методу групповых значений [6], с применением поправок на расширение (Е. С.) и найденного нами стандартного значения для группировки (C)=CH—(O) 33,5, приведены в табл. 3. Для парахоров эфиров, содержащих четыре и более атомов углерода, связанных в прямую цепь, применялась поправка на взаимодействие δ-углеродного этома с эфирным кислородом (δ. С), равная — 0,7 [7].

Таблица 3

Парахоры винилалкиловых эфиров, вычисленные по методу групповых значений, в сравнении с найденными

№	Формула	S·V	Е·С	δ·С	P вычисл.	P найдени.	Расхожден. в %
1	$CH_2=CHOC_2H_5$	199,3	+0,4	—	199,7	199,8	+0,0
2	$CH_2=CHOC_3H_7$-*i*	236,5	+0,6	—	237,1	237,8	+0,3
3	$CH_2=CHOC_3H_7$	239,1	+0,6	—	239,7	239,0	—0,3
4	$CH_2=CHOC_4H_9$-*i*	276,7	+0,8	—	277,5	277,6	+0,0
5	$CH_2=CHOC_4H_9$	278,8	+0,8	—0,7	279,0	278,2	—0,3
6	$CH_2=CHOC_5H_{11}$-*i*	316,5	+1,0	—0,7	316,8	317,7	+0,3
7	$CH_2=CHOC_6H_{13}$	358,5	+1,3	—0,7	359,1	358,3	—0,3
8	$CH_2=CHOC_7H_{15}$	398,3	+1,6	—0,7	399,2	398,3	—0,2
9	$CH_3CH=CHOC_2H_5$	239,1	+0,6	—	239,7	239,0	—0,3
10	$(CH_3)_2CH=CHOC_2H_5$	276,7	+0,8	—	277,5	278,4	+0,3
11	$C_2H_5CH=CHOC_2H_5$	278,9	+0,8	—0,7	274,7	274,8	+0,3

Таким образом, имеется очень хорошее совпадение вычисленных и найденных парахоров (максимальное расхождение ±0,3%, т. е. в пределах точности измерений). Сравнение данных, приведенных в табл. 2 и 3, указывают, что метод групповых значений оказывается наилучшим для вычисления парахоров и в случае винилалкиловых эфиров.

Лагеманн [10] показал, что для каждого гомологического ряда все аддитивные молекулярные свойства линейно зависят друг от друга*.

Здесь мы приведем найденную нами зависимость между парахором (P) и молекулярной рефракцией (MR_D) винилалкиловых эфиров, которая может быть представлена линейным уравнением (II):

$$MR_D = 0{,}1176(P - 12{,}0). \qquad \text{(II)}$$

* Зависимость между парахором и молекулярной рефракцией органических соединений также была выведена Парри [11], Пинни [12] и Самыгиным [13].

Табл. 4 показывает хорошее совпадение (среднее расхождение $\pm 0{,}15$ или $\pm 0{,}4\%$) между молекулярной рефракцией, вычисленной по уравнению (II) из найденных значений парахоров, и определенной по формуле Лоренцев из значений, приведенных в табл. 1

Таблица 4

Сравнение молекулярных рефракций винилалкиловых эфиров, вычисленных из их парахоров по уравнению (II), с экспериментально найденными

№	Формула	Найдено MR_D I	Вычислено MR_D II	Расхожд. I—II
1	$CH_2=CHOC_2H_5$	22,00	22,09	—0,09
2	$CH_2=CHOC_3H_7$-*i*	26,76	26,66	+0,10
3	$CH_2=CHOC_3H_7$	26,64	26,70	+0,06
4	$CH_2=CHOC_4H_9$-*i*	31,31	31,24	+0,07
5	$CH_2=CHOC_4H_9$	31,27	31,31	—0,04
6	$CH_2=CHOC_5H_{11}$-*i*	35,94	35,96	—0,02
7	$CH_2=CHOC_6H_{13}$	40,52	40,70	—0,18
8	$CH_2=CHOC_7H_{15}$	45,06	45,44	—0,38
9	$CH_3CH=CHOC_2H_5$	26,85	26,70	+0,15
10	$(CH_3)_2CH=CHOC_2H_5$	31,67	31,34	+0,33
11	$C_2H_5CH=CHOC_2H_5$	31,72	31,50	+0,22

Среднее расхождение $\pm 0{,}15$.

В следующем сообщении мы остановимся на оптических свойствах винилалкиловых эфиров.

Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение одиннадцати винилалкиловых эфиров строения: $R_1R_2C{=}CHOAlk$ (R_1, R_2=H, алкил).

2. Показано, что парахоры, вычисленные по методу групповых значений с применением найденного нами стандартного значения для группировки (C)=CH—(O) 33,5, очень хорошо совпадают с найденными (расхождение в пределах точности измерений). Зависимость между парахором и молекулярной рефракцией винилалкиловых эфиров определяется линейным уравнением:

$$MR_D = 0{,}1176\,(P - 12{,}0)$$

Государственный
ордена Ленина университет
Кафедра органической химии
Ленинград

Поступила
17.XI.1947

ЛИТЕРАТУРА

Журн. физ. хим. **22**, 975, **1948**.
1. М. Г. Воронков, Журн. анал. хим. **1**, 218, **1946**.
2. М. Г. Воронков, Зав. лаб. **13**, 240, **1947**.
3. S. Sugden, The Parachor and Valency, London, 1930.
4. R. Samuel, Journ. Chem. Phys., **12**, 166, **1944**.
5. S. A. Mumford, J. W. C. Phillips, Journ. Chem. Soc. **1928**, 155; **1929**, 2112; Bur. 63, 1818, 1930.
6. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc. **1941**, 299.
7. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc. **1943**, 146.
8. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc. **1942**, 665; **1944**, 320; **1945**, 23; **1945**, 236.
9. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН **54**, 795, 1946; **55**, 31, 415, 1947; **58**, 65, 1947.
10. R. T. Lagemann, W. S. Dunbar, Journ. Phys. Chem. **49**, 428, 1945.
11. W. Parri, Gaz, **73**, 59, 1943.
12. A. Niini, Ann. Acad. Sci. Fenn. **A 55**, No. 73, 16, 1940.
13. М. М. Самыгин, Журн. физ. хим. **10**, 455, **1937**.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ

II. ОПИСАНИЕ ОБМЕННО-ИОННЫХ ХРОМАТОГРАММ

Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон

1. В первом сообщении мы рассмотрели предпосылки, которые дают возможность практически решить все вопросы, связанные с динамикой обменной адсорбции двух и трех ионов, и, в частности, определить изменение адсорбционной доли a и эквивалентной доли m любого иона по длине колонки h. При выполнении вычислений, согласно схеме, для первичной хроматограммы и для промытой хроматограммы число взятых слоев $i=9$; для промытой хроматограммы без получения фильтрата $i=18$, так как при промывании первичной хроматограммы равным объемом растворителя длина ее становится в два раза бо́льшей. В порах верхних девяти слоев находится чистый растворитель (верхняя половина промытой хроматограммы), в порах нижних девяти слоев — равновесные растворы (нижняя половина промытой хроматограммы).

Метод, предложенный нами, при соответствующей постановке эксперимента точно описывает образование хроматограммы. Для этого вливают раствор в сухую колонку адсорбента отдельными порциями через определенные интервалы времени, определяемые скоростью прохождения раствора через колонку. Так, например, вторая порция раствора не может быть налита на колонку до тех пор, пока последние капли первой порции раствора не будут впитаны колонкой; тоже при прибавлении третьей порции раствора и т. д. Увеличение смоченной части колонки происходит пропорционально каждому приливанию при однородности наполнения трубки и монодисперсности адсорбента. Граница между двумя смоченными зонами всегда резкая и не успевает размыться при перемещении слоев. В этом нетрудно убедиться простым опытом: если влить на колонку некоторый объем окрашенного раствора, пока он целиком не впитается, а потом влить чистый растворитель, то между неокрашенной и окрашенной зонами образуется резкая граница, которая только слабо размывается при перемещении слоев, пока прилитый чистый растворитель впитывается колонкой.

При описании хроматограмм под составом пермутида мы будем подразумевать содержание в нем адсорбированных ионов, выраженных через адсорбционные доли a. Под составом раствора подразумевается содержание растворенных, способных к обмену ионов, выраженное в эквивалентных долях m.

Мы будем применять термин «смешанная зона», когда не наблюдается хроматографического разделения или оно выражено слабо; соответственно: первичная смешанная зона, промытая смешанная зона.

Все первичные хроматограммы вычислены при $\Delta\gamma=1$ или при $\nu\Sigma C^\circ = gS_m$, т. е. в каждом слое абсолютное количество адсорбированных ионов равняется абсолютному количеству растворенных ионов.

Мы приводим также одно сопоставление: количества ионов, адсорбированные при образовании первичной хроматограммы, мы сравниваем с количествами ионов, адсорбированными пермутидом в статических условиях при $\Delta\gamma=1$.

II. Обменно-ионные хроматограммы двух ионов при $a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=1$, $\Delta\gamma=1$.

Таблица 1

$i(f)$	Система: XM_1, XM_2 M_1Z, M_2Z $m_1^{0*}=1$, $a_1^{0*}=1$, $\Delta\gamma=1$															
	$K_{12}=0{,}01$				$K_{12}=0{,}1$				$K_{12}=1$				$K_{12}=10$			
	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2	a_2	m_2
1	1	1	1	l	1	1	1	l	0,998	0,998	0,998	l	0,766	0,970	0,766	l
2	1	1	1	l	1	1	1	l	0,980	0,980	0,989	l	0,564	0,928	0,597	l
3	1	1	1	l	1	1	1	l	0,910	0,910	0,967	l	0,422	0,880	0,488	l
4	1	0,999	1	l	0,997	0,970	1	l	0,746	0,746	0,927	l	0,319	0,824	0,414	l
5	0,909	0,091	1	l	0,760	0,240	1	l	0,500	0,500	0,866	l	0,240	0,760	0,361	l
6	0,001	0	1	l	0,030	0,003	1	l	0,254	0,254	0,788	l	0,176	0,681	0,319	l
7	0	0	1	l	0	0	0,997	l	0,090	0,090	0,696	l	0,120	0,578	0,288	l
8	0	0	0,999	l	0	0	0,970	l	0,020	0,020	0,598	l	0,072	0,436	0,262	l
9	0	0	0,909	l	0	0	0,760	l	0,002	0,002	0,500	l	0,030	0,234	0,240	l
10 (1)	—	0	0,091	0,001	—	0	0,240	0,030	—	0,002	0,407	0,407	—	0,234	0,222	0,741
11 (2)	—	0	0	0	—	0	0,003	0	—	0,011	0,241	0,241	—	0,403	0,188	0,699
(3)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,033	0,119	0,119	—	0,512	0,157	0,650
13 (4)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,073	0,048	0,048	—	0,586	0,128	0,594
14 (5]	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,134	0,0155	0,0155	—	0,639	0,100	0,527
15 (6)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,212	0,004	0,004	—	0,681	0,074	0,445
16 (7)	—	0	0	0	—	0,003	0	0	—	0,304	0,001	0,001	—	0,712	0,050	0,344
17 (8)	—	0,001	0	0	—	0,030	0	0	—	0,402	0	0	—	0,738	0,028	0,220
18 (9)	—	0,091	0	0	—	0,240	0	0	—	0,500	0	0	—	0,760	0,010	0,088

В табл. 1 приведен состав слоев первичной и промытой хроматограмм, а также состав фильтратов для $K_{12}=0{,}01$, 0,1, 1 и 10. Цифра под i обозначает номер слоя. Цифра в скобках под (f) обозначает номер фильтрата.

Обозначения:

1 колонка: a_2 ($i=1$—9)—адсорбционная доля иона M_2 в первичной хроматограмме (состав пермутида).

2 колонка: m_2 ($i=1$—9) — эквивалентная доля иона M_2 в первичной хроматограмме (состав раствора), m_2 ($f=1$—9) — эквивалентная доля иона M_2 в фильтрате (состав фильтрата).

3 колонка: a_2 ($i=1$—18) — адсорбционная доля иона M_2 в промытой хроматограмме (состав пермутида).

4 колонка: l ($i=1$—9) обозначает, что в порах пермутида находится чистый растворитель; m_2 ($i=10$—18) — эквивалентная доля M_2 в растворе, находящемся в порах слоя (состав раствора).

Первичная хроматограмма при $K_{12}=0{,}01$ и 0,1 имеет следующий вид. Верхняя треть колонки состоит из чистого M_2— пермутида, в порах которого находится чистый раствор M_2Z. Средняя треть колонки представляет смешанную зону и нижняя треть колонки состоит из чистого M_1— пермутида, в порах которого находится чистый раствор M_1Z. Для этих хроматограмм $a_2 \geqslant m_2$. В промытой хроматограмме слои 1—7 ($K_{12}=0{,}01$) и 1—6 ($K_{12}=0{,}1$) состоят из чистого M_2— пермутида, слои 11—18 ($K_{12}=0{,}01$) и 12—18 ($K_{12}=0{,}1$) из чистого M_1— пермутида. Адсорбционная доля a_2 равняется 0,5 точно по середине промытой колонки. Небольшое количество M_2Z остается в равновесном растворе в порах на границе между верхней и нижней половинами промытой хроматограммы.

Первичная и промытая хроматограммы при $K_{12}=1$ характеризуются тем, что всегда $a_2=m_2$. Практически все слои первичной хроматограммы являются смешанными. При промывании колонки в порах нижней половины промытой хроматограммы содержится равновесный раствор смеси M_1Z и M_2Z, и только в последних двух слоях (17—18) чистый раствор M_1Z.

Первичная и промытая хроматограммы при $K_{12}=10$ характеризуются тем, что $a_2<m_2$. Все слои первичной хроматограммы являются смешанными.

Рассмотрим состав фильтратов. Первые капли фильтрата во всех случаях представляют чистый раствор M_1Z. Кривые фильтратов показывают характерное изменение в зависимости от K_{12}: содержание M_2Z в фильтрате увеличивается тем сильнее, чем больше K_{12}, и M_2Z появляется в фильтрате тем раньше, чем больше K_{12}. Поэтому, например, из 9 порций фильтрата 7 порций представляет чистый раствор M_2Z, если $K_{12}=0{,}01$ и 0,1, и все порции фильтрата представляют смешанный раствор M_1Z и M_2Z, если $K_{12}=10$.

Таким образом, разделение на зоны чистых пермутидов M_1 и M_2 происходит только, если $K_{12}<1$; в случае же $K_{12}=1$ резкого разделения не происходит, образуются смешанные зоны.

В табл. 2 приведены вычисленные количества иона M_2, адсорбированного колонкой при разных значениях K_{12} в процентах от исходного количества иона M_2, введенного в колонку.

Таблица 2

	$K_{12}=0{,}01$	$K_{12}=0{,}1$	$K_{12}=1$	$K_{12}=10$
Первичная хроматограмма	54,5%	53,2%	50,0%	30,1%
Статическая адсорбция	90,9%	76,0%	50,0%	29,0%
Промытая хроматограмма без получения фильтрата	100,0%	99,6%	90,7%	52,1%
Промытая хромотограмма с получением фильтрата	99,0%	96,9%	81,1%	41,5%

Эти результаты не нуждаются в особом обсуждении. Следует отметить только следующий факт: при промывании хроматограммы M_2Z переходит в фильтрат в ничтожном количестве (1% при $K_{12}=0{,}01$ и 3,1% при $K_{12}=0{,}1$), т. е. ион M_2 практически нацело задерживается колонкой.

Выполненные вычисления позволяют установить несколько общих закономерностей динамики обмена двух ионов для принятых условий.

Колонкой пермутида впитан некоторый объем раствора, так что образовавшаяся первичная хроматограмма имеет определенную длину. По отношению к среднему слою в колонке имеется верхний симметричный слой и нижний симметричный слой. Независимо от численного значения константы обмена K_{12}, для этого случая образования первичной хроматограммы точно выполняются следующие правила:

1. Адсорбционная доля данного иона в верхнем симметричном слое колонки равна эквивалентной доле другого иона в нижнем симметричном слое.

2. Эквивалентная доля данного иона в верхнем симметричном слое колонки равна адсорбционной доле другого иона в нижнем симметричном слое.

3. Сумма адсорбционной и эквивалентной долей данного иона в среднем слое равняется единице.

Введем обозначения величин для верхнего слоя $\bar{a}$, $\bar{m}$, для нижнего — $\underline{a}$, $\underline{m}$. Тогда 1 и 2 правила можно записать так: при $a^{0*}=1$, $m_1^{0*}=1$, $\Delta\gamma=1$ выполняются равенства $\bar{a}_1=\underline{m}_2$, $\bar{a}_2=\underline{m}_1$, $\bar{m}_1=\underline{a}_2$, $\bar{m}_2=\underline{a}_1$. Значения a_2 и m_2 для среднего слоя совпадают с таковыми при статической адсорбции (см. табл. 1), откуда и вытекает правило 3.

Между первичной и промытой хроматограммами имеется определенное соответствие, выражением которого является правило:

4. При промывании первичной хроматограммы равным объемом чистого растворителя, адсорбционная и эквивалентная доли данного иона в последнем нижнем слое верхней половины промытой хроматограммы равны таковым же для среднего слоя первичной хроматограммы.

Это правило для $i=9$ и в обозначениях, принятых в первом сообщении, записывается так: ${}_9X_5={}_8Y_9$.

В отношении хроматограмм, промытых с получением фильтрата, можно установить несколько правил, имеющих большое практическое значение. Одно из них может быть дано в самом общем виде. Пусть вся колонка пропитана раствором; вливаем в колонку данный объем чистого растворителя. В результате получаем такой же объем фильтрата. В порах того же объема верхнего слоя колонки будет находиться чистый растворитель. Для этого случая находим:

5. Адсорбционная доля данного иона в верхнем слое колонки, промытой определенным объемом чистого растворителя, равна эквивалентной доле другого иона в фильтрате того же объема.

Это правило может быть формулировано в более дифференциальной форме.

При раздельном вливании в колонку первого определенного объема чистого растворителя, второго объема и т. д. в верху колонки образуется первый, второй и т. д. промытый слой; из колонки вытекает первая, вторая и т. д. порции фильтрата. Поэтому данному номеру промытого слоя отвечает тот же номер фильтрата, если объем пор в слое и объем фильтрата равны; такие слои и фильтрат мы называем сопряженными. Это дает возможность формулировать правило 5 более детально:

6. Адсорбционная доля данного иона в сопряженном слое равняется эквивалентной доле другого иона в сопряженном фильтрате.

Это правило и позволяет из анализа фильтратов установить распределение ионов в промытой колонке по длине ее.

Таблица 3

$R(f)$	Система: XM_1, XM_2 M_1Z, $M_2Z \cdot m_2^{0*} = m_1^{0*} = 0{,}5$, $a_1^{0*} = 1$, $\Delta Y = 1$															
	$K_{12} = 0{,}01$				$K_{12} = 0{,}1$				$K_{12} = 1$				$K_{12} = 10$			
	a_1	m_1	a_2	m_2	a_1	m_1	a_2	m_2	a_1	m_1	a_2	m_2	a_1	m_1	a_2	m_2
1	0,990	0,500	0,990	l	0,909	0,500	0,909	l	0,499	0,499	0,499	l	0,091	0,500	0,091	l
2	0,990	0,500	0,990	l	0,908	0,497	0,909	l	0,490	0,490	0,495	l	0,091	0,500	0,091	l
3	0,987	0,427	0,990	l	0,867	0,394	0,906	l	0,455	0,455	0,484	l	0,091	0,500	0,091	l
4	0,105	0,001	0,987	l	0,349	0,051	0,875	l	0,373	0,373	0,463	l	0,090	0,498	0,091	l
5	0	0	0,531	l	0,022	0,002	0,651	l	0,250	0,250	0,433	l	0,088	0,489	0,091	l
6	0	0	0,012	l	0,001	0	0,212	l	0,127	0,127	0,394	l	0,080	0,466	0,091	l
7	0	0	0	l	0	0	0,033	l	0,045	0,045	0,348	l	0,065	0,412	0,090	l
8	0	0	0	l	0	0	0,004	l	0,010	0,010	0,299	l	0,044	0,314	0,090	l
9	0	0	0	l	0	0	0,001	l	0,001	0,001	0,250	l	0,019	0,162	0,090	l
10 (1)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,001	0,204	0,204	—	0,162	0,090	0,496
11 (2)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,005	0,120	0,120	—	0,293	0,088	0,490
12 (3)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,016	0,059	0,059	—	0,377	0,083	0,476
13 (4)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,037	0,024	0,024	—	0,429	0,076	0,450
14 (5)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,067	0,008	0,008	—	0,461	0,065	0,409
15 (6)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,106	0,002	0,002	—	0,479	0,051	0,349
16 (7)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,152	0,0005	0,0005	—	0,490	0,035	0,268
17 (8)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,201	0	0	—	0,495	0,020	0,168
18 (9)	—	0	0	0	—	0	0	0	—	0,250	0	0	—	0,498	0,007	0,063

Из правил 4 и 6 как следствие вытекает, что эквивалентная доля данного иона в последней порции фильтрата равняется эквивалентной доле этого же иона в среднем слое первичной хроматограммы.

III. Обменно-ионные хроматограммы двух ионов при $a_1^{0*}=1$, $m_1^{0*}=m_2^{0*}=0{,}5$, $\Delta\gamma=1$.

Когда эквимолярная смесь двух солей M_1Z и M_2Z просачивается через пермутид XM_1, то спустя некоторое время верхний слой пермутида будет находиться в равновесии с исходной эквимолярной смесью солей.

В рассматриваемом случае зона M_2— пермутида никогда не может быть чистой, а обязательно будет содержать примесь M_1— пермутида, в соответствии с численным значением константы обмена K_{12}.

В табл. 3 приведены расчеты состава пермутида и раствора, а также фильтратов. Хроматограммы образуются, если $K_{12}<1$; при $K_{12}\gg1$ образуются смешанные зоны. Обратим внимание на особенность хроматограммы при $K_{12}=0{,}01$ и $K_{12}=0{,}1$. При промывании этих первичных хроматограмм ион M_2 нацело адсорбируется в верхней половине промытой колонки и поэтому весь фильтрат представляет чистый раствор M_1Z.

В табл. 4 приведены значения количества адсорбированного иона M_2 в процентах от введенного в колонку для рассмотренных четырех случаев.

Таблица 4

	$K_{12}=0{,}01$		$K_{12}=0{,}1$		$K_{12}=1$		$K_{12}=10$	
	Адсорбировано %							
	M_1	M_2	M_1	M_2	M_1	M_2	M_1	M_2
Первичная хроматограмма	43,9	68,3	44,0	67,9	50,0	50,0	61,8	14,6
Статическая адсорбция . .	34,0	98,1	38,0	86,0	50,0	50,0	62,0	14,0
Промытая хромотограмма без получения фильтрата	60,0	100	60,0	100	61,9	90,7	74,1	29,6
Промытая хроматограмма с получением фильтрата	33,3	100	33,3	100	39,5	81,4	60,6	18,1

В табл. 5 приведен состав фильтратов, выраженный в процентах к сумме молей солей, находящихся в фильтрате.

Таблица 5

	$K_{12}=0{,}01$	$K_{12}=0{,}1$	$K_{12}=1$	$K_{12}=10$
% M_1Z	100	100	90,7	59,1
% M_2Z	0	0	9,3	40,9

IV. Обменно-ионные хроматограммы трех ионов при $a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $\Delta\gamma=1$, $K_{13}=1$.

Данная комбинация является типичной в неорганической хроматографии. Эквимолярная смесь двух солей M_2Z и M_3Z вливается в колонку M_1-пермутида. Если ион M_1 бесцветен (например Na^+), а ионы M_2 и M_3 различно окрашены, то образуется либо хроматограмма, т. е. две отдельных, различно окрашенных зоны, отвечающих пермутидам M_2 и M_3, либо образуется одна зона, т. е. смешанный пермутид обоих ионов.

Все случаи, рассмотренные в этом разделе, отвечают значениям K_{12} равным 0,01,0,1, 1 и 10, при одном и том же значении константы $K_{13}=1$. Таким образом, ионы M_1 и M_3 обладают одинаковой адсорбируемостью, в то время как ион M_2 по отношению к ионам M_1 и M_3 адсорбируется пермутидом сильнее ($K_{12}=0{,}01$ и 0,1), одинаково ($K_{12}=1$) или слабее

($K_{12}=10$). Эта схема расчета позволяет уяснить условия образования хроматограммы трех ионов.

На рис. 1 и 2 представлены состав пермутида и состав раствора при образовании первичной хроматограммы для $K_{12}=0{,}01$. Изменение a_2 с длиной колонки очень характерно. Верхние три слоя имеют состав:

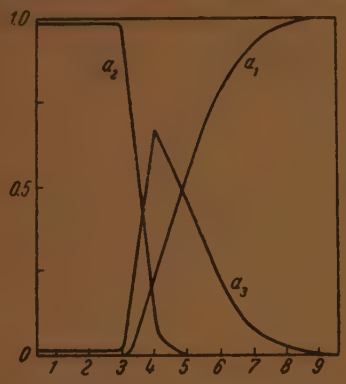


Рис. 1. Первичная хроматограмма трех ионов, состав пермутида ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}01$, $K_{13}=1$)

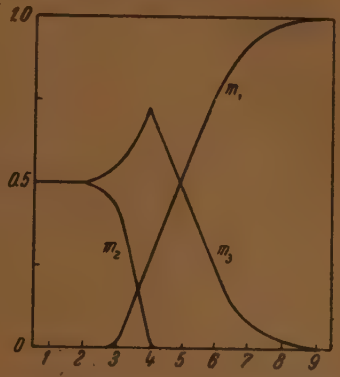


Рис. 2 Первичная хроматограмма трех ионов, состав раствора ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}01$, $K_{13}=1$)

99% M_2-пермутида и 1% M_3-пермутида. Первоначальный ион пермутида M_1 отсутствует в этих слоях. В слое 4 a_2 резко падает и делается равным нулю в слое 5. В этом же слое 4 a_3 резко возрастает, достигает максимума

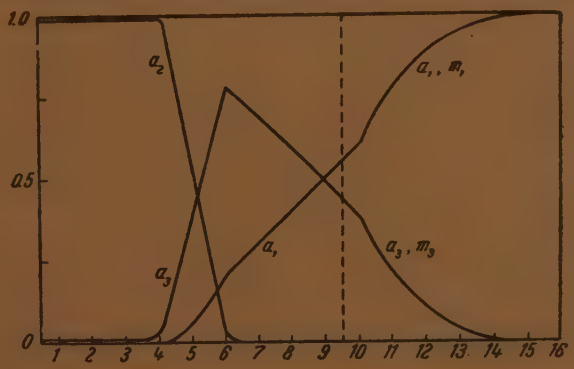


Рис. 3. Промытая хроматограмма трех ионов ($a_1^{0*}=1$, $m_{0*}^{2}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}01$, $K_{13}=1$)

и затем падает в следующих слоях, достигая нуля в 9-м слое. В 4-м слое a_1 становится величиной, отличной от нуля, и неуклонно возрастает в следующих слоях, достигая единицы в 9-м слое. Интересно что a_3-кривая имеет острый максимум. Ион M_2 целиком адсорбируется в первых четырех слоях. Поэтому, начиная с 5-го слоя, кривые a_1 и a_3 симметричны по отношению друг другу ($a_1+a_3=1$). В слоях 5—9 находится M_3-пермутид, совершенно свободный от примеси иона M_2.

Изменение m_2 с h показывает, что M_2Z вместе с M_3Z находится в растворе, пропитывающем только верхние 3 слоя; в этих слоях нет растворенной

соли M_1Z. Эквивалентная доля m_3 проходит через максимум в том же слое, где наблюдается и максимум адсорбционной доли a_3. В порах слоев 4—9 находится раствор M_3Z и M_1Z, совершенно не содержащий соли M_2Z. Поэтому, начиная с 5-го слоя, кривые m_1 и m_3 симметричны ($m_1+m_3=1$). Кроме того, начиная с 5-го слоя, имеем $a_1=m_1$ и $a_3=m_3$.

На рис. 3 дан график промытой хроматограммы. Весьма интересно, что теория дает расширение зоны обоих ионов—явление, всегда наблюдаемое экспериментально. Ион M_2 в силу сильной адсорбируемости нацело поглощается уже в верхней половине промытой хроматограммы; поэтому фильтрат совершенно не содержит соли M_2Z. В слоях 7—13 находится M_3-пермутид без всякой примеси M_2-пермутида. Вырезая эти слои из колонки, можно выделить соединение металла M_3, свободное от примеси соединения металла M_2. Слой 5 представляет смешанную зону ионов M_1, M_2, M_3. Для промытой хроматограммы также наблюдается, что в области, где $a_3 \to$ максимуму, $a_2 \to 0$, а a_1 получает значение, заметно отличное от нуля.

В табл. 6 приведены вычисленные значения количеств адсорбированных ионов M_1, M_2, M_3, для $K_{12}=0{,}01$ в процентах от исходных количеств каждого иона.

Таблица 6

	Адсорбировано %		
	M_1	M_2	M_3
Первичная хроматограмма	49,8	68,3	32,2
Статическая адсорбция	34,0	98,1	34,0
Промытая хроматограмма, без получения фильтрата	54,2	100	83,1
Промытая хромотограмма, с получением фильтрата	16,9	100	66,2

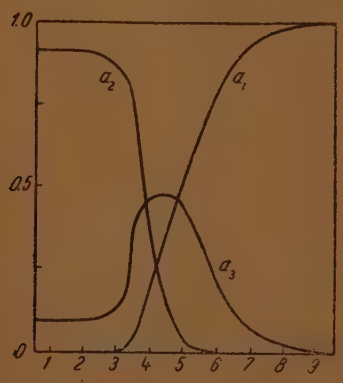


Рис. 4. Первичная хроматограмма трех ионов, состав пермутида ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}1$, $K_{13}=1$)

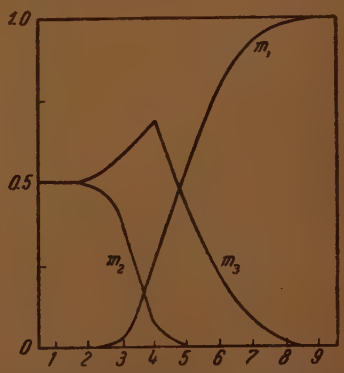


Рис. 5. Первичная хроматограмма трех ионов, состав раствора ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}1$, $K_{13}=1$)

На рис. 4 и 5 представлены состав пермутида и состав раствора при образовании первичной хроматограммы для $K_{12}=0{,}1$. На рис. 6 изображена промытая хроматограмма. Полученные графики близки к предыдущему случаю, но вследствие меньшей разницы в адсорбируемости между ионами M_2 и M_3 кривые приобретают более плавный ход. Далее, следует

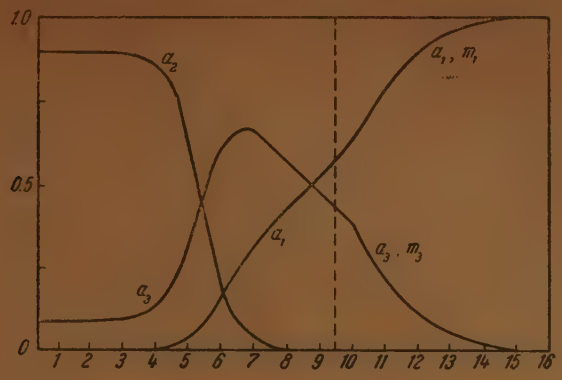


Рис. 6. Промытая хроматограмма трех ионов ($a_1^{0*} = 1$, $m_2^{0*} = m_3^{0*} = 0{,}5$, $K_{12} = 0{,}1$, $K_{13} = 1$)

отметить менее резкое разделение зон ионов M_2 и M_3. При промывании первичной хроматограммы ион M_2 целиком поглощается в верхней половине промытой хроматограммы, поэтому фильтрат совершенно не содержит M_2Z. В табл. 7 даны количественные величины для этого случая.

Таблица 7

	Адсорбировано %		
	M_1	M_2	M_3
Первичная хроматограмма	49,4	67,9	33,4
Статическая адсорбция			
Промытая хроматограмма; без получения фильтрата	38,0	86,0	38,0
	54,1	100	83,6
Промытая хроматограмма, с получением фильтрата	16,4	100	67,2

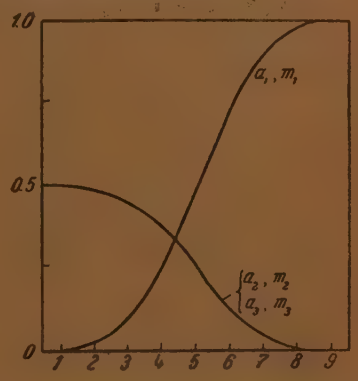


Рис. 7. Первичная смешанная зона трех ионов, состав пермутида и раствора ($a_1^{0*} = 1$, $m_2^{0*} = m_3^{0*} = 0{,}5$, $K_{12} = 1$, $K_{13} = 1$)

На рис. 7 и 8 представлены первичная и промытая смешанные зоны для $K_{12} = 1$. В этом случае даже ничтожное разделение ионов M_2 и M_3 не может произойти. В силу одинаковой адсорбируемости всех ионов для любого из них $a = m$, и поэтому пересечение кривых a_2, a_3 с кривой a_1 происходит при $a_1 = a_2 = a_3 = -\frac{1}{3}$ как в первичной, так и в промытой хроматограмме.

Табл. 8 содержит количественные данные, относящиеся к этому случаю.

На рис. 9 и 10, 11 представлены состав пермутида и состав раствора первичной хроматограммы для $K_{12} = 10$; на рис. 11 представлена промытая хроматограмма. Если обратиться к рис. 9, то правильнее было бы говорить о смешанной зоне, а не о хроматограмме. Однако рис. 11 показывает, что здесь мы имеем дело с своеобразной хроматограммой. Верхняя

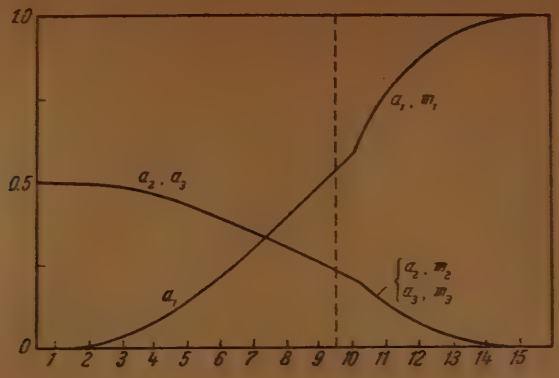


Рис. 8. Промытая смешанная зона трех ионов ($a_1^{0*} = 1$, $m_2^{0*} = m_3^{0*} = 0{,}5$. $K_{12} = 1$, $K_{13} = 1$)

Таблица 8

	Адсорбировано %		
	M_1	M_2	M_3
Первичная смешанная зона	50,0	50,0	50,0
Статическая адсорбция	50,0	50,0	50,0
Промытая смешанная зона без получения фильтрата	54,6	90,7	90,7
Промытая смешанная зона с получением фильтрата	18,6	81,4	81,4

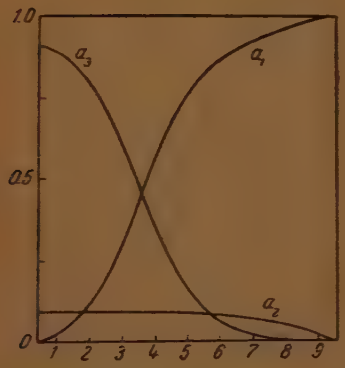


Рис. 9. Первичная хроматограмма трех ионов. состав пермутита ($a_1^{0*} = 1$, $m_2^{0*} = m_3^{0*} = 0{,}5$, $K_{12} = 10$, $K_{13} = 1$)

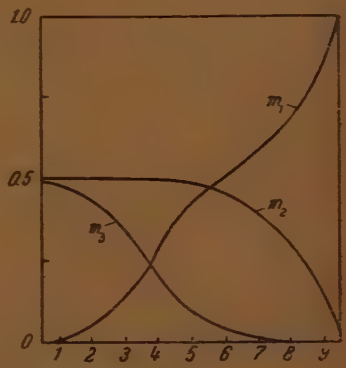


Рис. 10. Первичная хроматограмма трех ионов. состав раствора ($a_1^{0*} = 1$, $m_2^{0*} = m_3^{0*} = 0{,}5$. $K_{12} = 10$, $K_{13} = 1$)

половина промытой хроматограммы действительно представляет смешанную зону в отношении ионов M_2 и M_3. Но нижняя половина промытой хроматограммы (за исключением слоев 10—11) не содержит иона M_3 и поэтому здесь образуется зона иона M_2. Ввиду небольшой адсорбируе-

мости иона M_2 понятно, что окраска нижней половины промытой хроматограммы будет слабой (если ион M_2 окрашен). При промывании хроматограммы ион M_3 практически нацело адсорбируется.

В табл. 9 приведены количественные данные для этой хроматограммы

Таблица 9

	Адсорбировано %		
	M_1	M_2	M_3
Первичная хроматограмма	60,5	14,6	64,4
Статическая адсорбция	62,9	14,9	62,0
Промытая хроматограмма без получения фильтрата	67,9	29,6	97,9
Промытая хроматограмма с получением фильтрата	42,6	18,1	96,6

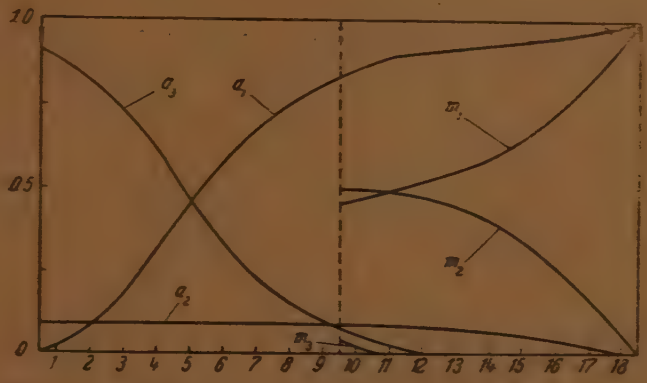


Рис. 11. Промытая хроматограмма трех ионов ($a_1^0 = 1$, $m_2^0 = m_3^0 = 0,5$, $K_{12} = 10$ $K_{13} = 1$)

В табл. 10 приведен средний состав всего фильтрата, получающегося при промывании первичных хроматограмм равным объемом чистого растворителя.

Таблица 10

	$K_{12} = 0,01$	$K_{12} = 0,1$	$K_{12} = 1$	$K_{12} = 10$
% M_1	83,1	83,6	81,6	57,4
% M_2	0	0	9,2	40,9
% M_3	16,9	16,4	9,2	1,7

На рис. 12—14 представлен состав фильтратов по фракциям. Состав фильтрата для $K_{12} = 0,01$ и $K_{12} = 0,1$ практически одинаков и виден рис. 12. Первые капли фильтрата представляют чистый раствор M_1Z, в последующих порциях постепенно увеличивается эквивалентная доля M_1Z, так что последние капли фильтрата представляют раствор M_2Z и M_3 в почти эквивалентных отношениях. Соль M_2Z целиком поглощается пер-

мутидом и поэтому в фильтрате отсутствует. Состав фильтрата для $K_{12}=1$ представлен на рис. 13. Как и в предыдущих случаях, первые капли фильтрата представляют чистый раствор M_1Z; кривая эквивалентной доли M_1Z

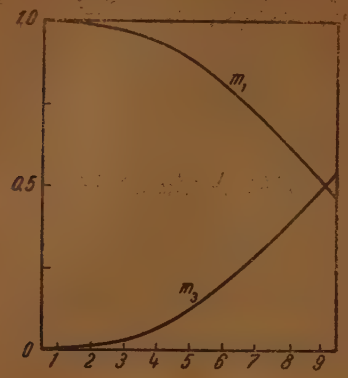


Рис. 12. Состав фильтрата ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=0{,}01$ и $K_{12}=0{,}1$; $K_{13}=1$)

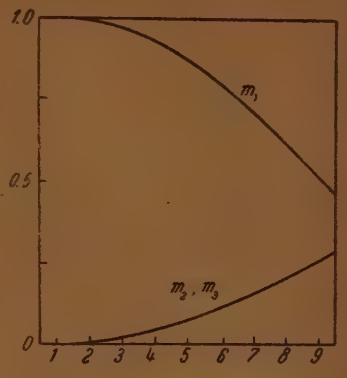


Рис. 13. Состав фильтрата ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=10$, $K_{12}=1$)

в этом случае почти не отличается от кривых для $K_{12}<1$. Затем эквивалентные доли M_2Z и M_3Z во всех порциях фильтрата увеличиваются, оставаясь

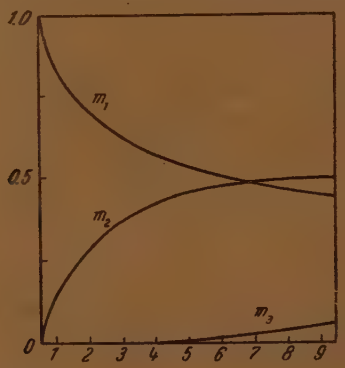


Рис. 14. Состав фильтрата ($a_1^{0*}=1$, $m_2^{0*}=m_3^{0*}=0{,}5$, $K_{12}=10$, $K_{13}=1$)

одинаковыми. Состав фильтрата для $K_{12}=10$ передан на рис. 14. Здесь также первые капли фильтрата представляют чистый раствор M_1Z, следующие порции раствор M_1Z и M_2Z и только в последних порциях фильтрата появляется M_3Z.

Выводы

В работе рассмотрена динамическая обменная адсорбция двух и трех ионов и определены условия образования обменно-ионных хроматограмм.

Московский технический институт
рыбной промышленности и хозяйства
им. А. И. Микояна
Москва

Поступила
18.XI.1947

ВЛИЯНИЕ НА ФЛОТАЦИЮ МИНЕРАЛОВ ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ РАСТВОРА

В. И. Классен

Растворенные в суспензии газы могут влиять на флотируемость минералов тремя путями:

1. Посредством химического взаимодействия с поверхностями минералов и флотационными реагентами.
2. Посредством сорбции на поверхностях минералов и
3. Образованием на подготовленных минеральных частицах пузырьков.

Первый эффект всегда в той или иной мере учитывался исследователями. В последние годы доказано, что частичное окисление поверхностей сульфидных минералов улучшает сорбцию на них коллекторов типа ксантатов и что регулированием процесса окисления растворенным в суспензии кислородом может повысить селективность флотации [1].

Кроме изменения поверхности сульфидов, кислород и углекислый газ влияют на флотацию, изменяя ионный состав пульпы, что становится особенно важным в связи с установленным недавно М. Е. Липец механизмом гидрофобизирующего действия коллекторов путем химического взаимодействия последних с катионами минералов, находящимися в растворе в виде так называемых «неизбежных ионов» [2].

Следует, однако, отметить, что химическая активность присуща только растворенным газам. При наличии у флотомашин ряда перемежающихся перепадов давлений возможны повторные растворения газов, что в случае применения воздуха приведет к повышению концентрации кислорода и углекислоты (ввиду их относительно лучшей растворимости).

Теоретические соображения и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адсорбция газов улучшает флотируемость минералов, хотя и не является обязательным условием флотации. Можно предполагать, что адсорбированные газы снижают гидратированность минеральных поверхностей, облегчая прилипание пузырьков. Этот вопрос освещен нами в другом месте [3].

Данная работа посвящена исследованию третьего эффекта. Поскольку общепринятой газообразной фазой при пенной флотации является воздух, все эксперименты проводились с ним.

Механизм выделения газов из раствора в гомогенной и гетерогенной средах

Устойчивость новой фазы, возникающей в среде при изменении условий растворимости, связана с «критической» величиной зародыша. Минимальные размеры зародыша должны обеспечить его равновесное существование в растворе. Для случая выделения газов из раствора в гомогенной среде радиус пузырьков (зародышей) определяется уравнением (1)

$$R_{min} = \frac{2\sigma_{гж}}{K(C - C_1)} = \frac{2\sigma_{гж}}{P_1 - P_2}, \qquad (1)$$

где $\sigma_{гж}$ — поверхностное натяжение на границе газ — жидкость, K — константа Генри, $C - C_1$ — пересыщение раствора; $P_1 - P_2$ — перепад давлений при условии начальной насыщенности раствора.

При выделении газа из растворов в гетерогенной среде

$$R'_{\min} = k_2 \cdot R_{\min}, \tag{2}$$

где

$$k_2 = \frac{1}{2} \sin\theta \sqrt[3]{\operatorname{ctg}\frac{\theta}{2}\left(3 + \operatorname{ctg}^2\frac{\theta}{2}\right)} < 1 \tag{2a}$$

(θ — краевой угол смачивания).

Уравнение (2), хорошо согласующееся с наблюдениями, позволяет заключить, что размеры зародышей пузырьков газа тем меньше, чем больше пересыщение раствора и хуже смачиваемость поверхности частиц твердой фазы (больше θ).

В гетерогенной флотационной суспензии, при изменении условий растворимости зародыши пузырьков газа возникают прежде всего на поверхности твердых частиц. Это подтверждается как многочисленными наблюдениями, так и термодинамическими соображениями. Нами выведено отношение величин работы, которую необходимо произвести при образовании пузырька в гомогенной среде (W_1) и на поверхности твердого тела (W_2) (4):

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 + \operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2}}{\sqrt[3]{3\operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2} + 1}} > 1 \tag{3}$$

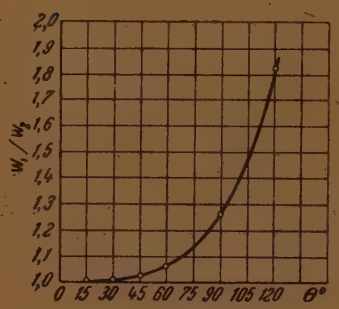


Рис. 1. Зависимость $\frac{W_1}{W_2}$ от краевого угла смачивания (при постоянном объеме выделяемого из раствора воздуха)

Зависимость этого отношения от θ приведена на рис. 1. Пузырькам воздуха тем легче образоваться на поверхности твердого тела, чем хуже оно смачивается водой (чем больше θ)*. Это обусловливает селективность возникновения пузырьков газа на минералах, более подготовленных к флотации (закрепление на их поверхности коллекторов имеет целью увеличение θ).

Флотация и активация минералов воздухом, выделяющимся из раствора

Различная смачиваемость обработанных флотореагентами разделяемых минералов доказана многочисленными работами [6].

Селективность возникновения пузырьков, большая распространенность этого явления в флотомашинах, мгновенность зародышеобразования [7] и небольшие размеры устойчиво существующих пузырьков при имеющихся

* На качественную зависимость места возникновения пузырьков от θ независим от нас указал Я. И. Френкель [5], однако математического вывода он не привел.

пересыщениях раствора воздуха подтверждают возможность непосредственной флотации минералов воздухом, выделяющимся из раствора. Эта гипотеза [8] встретила ряд возражений, основывавшихся на отсутствии перечисленных данных.

Однако следует признать, что непосредственная флотация воздухом, выделяющимся из раствора, не единственный и не самый распространенный способ влияния этого воздуха на флотацию. Об этом свидетельствует:

а) малая подъемная сила образующихся микропузырьков и относительно небольшая скорость их роста и

б) наличие обратного растворения микропузырьков при прохождении ими зон с повышенным давлением.

Нам представляется несомненным, что главным способом воздействия газов на флотацию при выделении их из раствора является селективная активация ими минералов, т. е. создание условий для лучшей прилипаемости к минеральным зернам более крупных, полученных механическим диспергированием пузырьков.

О правильности такого заключения свидетельствует целый ряд теоретических соображений и опытов, проведенных по различной методике. При этом остаются в силе все теоретические соображения, приведенные выше. Одновременно устраняются имеющиеся против этого возражения, так как вторично прилипающие пузырьки газа могут иметь вполне достаточные размеры для подъема минеральных частиц в пену с достаточной скоростью. Повторные растворения возникших на частицах пузырьков, конечно, снижают их флотационную активность. Но поскольку в суспензии «подъемные» пузырьки присутствуют почти во всех местах выделения воздуха из раствора, то коалесценция их с первичными пузырьками, возникшими из раствора на флотируемых минералах, может происходить до повторного растворения последних.

Принято разделять капиллярный механизм прилипания на две стадии: а) «коагуляционную», при которой происходит разрушение жидкой прослойки между твердой и газообразной фазами, и б) стадию закрепления частицы на пузырьке с образованием трехфазного периметра смачивания. Различные исследователи в последнее время по-разному оценивают удельный вес этих стадий в определении возможности осуществления элементарного акта флотационной адгезии. Некоторые основную роль отводят коагуляционной стадии [9], некоторые — стадии закрепления [10]. В том и в другом случае присутствие первичного пузырька улучшает условия прилипания.

Можно утверждать, что образование дегидратированного зародыша контура прилипания является наиболее трудным и длительным этапом прилипания. Веселовский и Перцов [14] показали, что плоское давление контура прилипания обратно пропорционально радиусу последнего и преодоление этого давления наиболее затруднительно в начальный период прилипания. Фрумкин [15] отмечает преимущественное значение этого периода, причем подчеркивает, что наличие гидрофобных пылинок ускоряет разрыв около них пленок. Следует учесть, что возникающим из раствора пузырькам легче удалить гидратную оболочку, поскольку внутри этих пузырьков имеется большое капиллярное давление, а по Дерягину и Кусакову [16] и Фрумкину [15] скорость удаления водяной прослойки (скорость возникновения зародыша контура прилипания) прямо пропорциональна давлению в пузырьке.

Нами установлено, что коалесцируемость пузырьков газа в значительной степени зависит от соотношения размеров соприкасающихся пузырьков. Чем больше разница их диаметров (больше $\frac{d_1}{d_2}$), тем легче пузырьки коалесцируют (тем меньшее сближение требуется для коалесценции) (рис. 2, 3).

Относительно небольшие размеры первичных пузырьков газа облегчают их коалесценцию с более крупными пузырьками и тем самым ускоряют «коагуляционную» стадию прилипания. Причинами этой закономерности является ряд явлений, имеющих место при увеличении разности диаметров пузырьков: бо́льшая деформация поверхности крупного пузырька (ввиду большей прочности мелкого пузырька, обусловленной капиллярными силами), соприкосновение пузырьков по поверхности (а не в точке), ускорение удаления водяной прослойки и, наконец, повышение разности капиллярных давлений в соприкасающихся пузырьках.

Установлено, что вспениватели при флотации упрочняют оболочки пузырьков (рис. 3), поэтому на первый взгляд становится непонятной хорошая коалесцируемость мелких пузырьков с крупными при добавлении оптимальных количеств (20 г/м³) вспенивателя. Однако следует учесть,

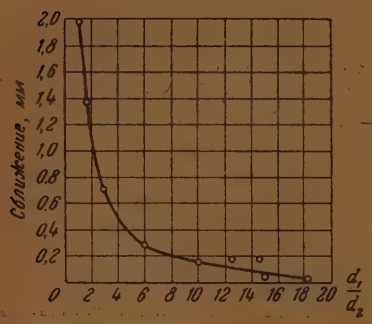


Рис. 2. Зависимость сближения пузырьков, необходимого для их коалесценции, от отношения диаметров пузырьков (при отсутствии вспенивателя)

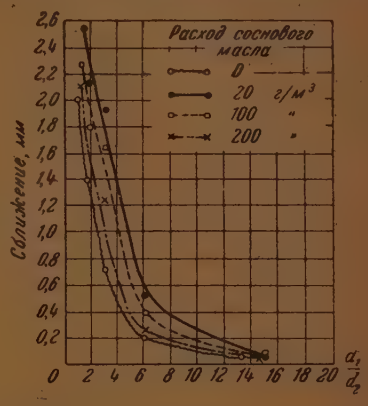


Рис. 3. Зависимость сближения пузырков, необходимого для их коалесценции, от отношения диаметров пузырьков (при разных расходах соснового масла)

что характер оболочек пузырьков зависит не только от концентрации вспенивателя, но и от времени существования поверхности раздела газ — жидкость и от скорости ее образования.

«Старение» пузырька ухудшает его флотационные свойства [6, 11]. Но микропузырьки, возникающие из раствора скачком, должны иметь очень свежую поверхность, диффузия молекул вспенивателя не успевает создать максимально прочный поверхностный слой, и эти пузырьки хорошо коалесцируют с более крупными пузырьками и в присутствии вспенивателя.

Стадия закрепления облегчается и тем, что часть поверхности прилипания уже дегидратирована возникшим из раствора пузырьком, а работа дегидратации является главным видом полезной работы, совершаемой флотационной системой при адгезии за счет убыли свободной энергии. Кроме того, «как показал опыт, большие пузырьки с равновесным значением краевого угла образуются легче всего, если их получать слиянием мелких пузырьков» [12], очевидно потому, что в последнем случае снижается вредная часть в общем положительного эффекта гистерезиса смачивания.

Сделав допущения об отсутствии деформации прилипших пузырьков и о достижении пузырьком на твердой поверхности равновесного состояния, мы показали [4], что убыль свободной энергии системы при прилипании путем коалесценции B_A (рис. 4, схема A) больше, чем убыль свободной энергии при непосредственном прилипании $B_Б$ (схема $Б$).

Отношение

$$\frac{B_A}{B_B} = \frac{S_3 - (S_4 - S_2) - (S - S_1)\cdot\cos\theta}{S_5 - S_6 - S_7\cdot\cos\theta} \qquad (4)$$

всегда меньше единицы. Ребиндером показано, что бо́льшая убыль свободной энергии системы свидетельствует о лучшем (более прочном) прилипании частицы к пузырьку [6].

Нами проведен ряд опытов на видоизмененной «пузырьковой машине» Таггарта. В основу оценки флотационной активности поверхности минералов был положен «коэффициент прилипаемости» ($K_п$) — величина, обратная минимальной степени сближения пузырька и поверхности. Коэффициент прилипаемости характеризовал минимальные значения сближения пузырька и минеральных зерен и времени их соприкосновения, необходимые для прилипания. Чем больше $K_п$, тем выше флотационная активность минеральной поверхности.

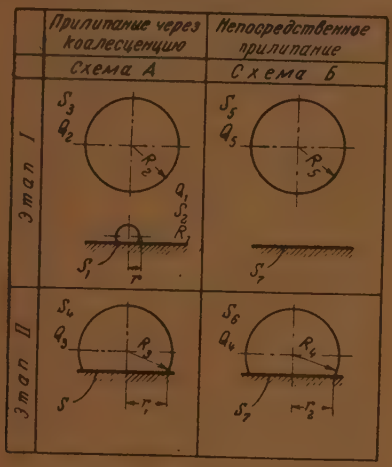


Рис. 4. Схемы «коалесцентного» и непосредственного механизма прилипания пузырька газа к твердой поверхности

Опыты проводились в больших количествах с принятием средних статистических величин. Во всех случаях сопоставлялись величины, относительно которых имелось более 95% достоверности того, что возможная погрешность не превышает 10% среднего значения.

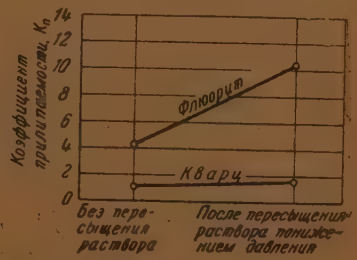


Рис. 5. Влияние пересыщения раствора воздуха на прилипаемость к пузырькам зерен кварца и флюорита (в присутствии олеиновой кислоты и жидкого стекла)

Влияние выделения воздуха из раствора на прилипаемость зерен кварца, флюорита и арсенопирита определялось с применением обычных для случая их флотационного разделения реагентов. Переменным фактором явились наличие и интенсивность понижения давления, обусловливающего масштаб выделения воздуха из раствора. Часть опытов характеризуется рис. 5, 6, 7, 8 и 9.

Эти данные согласованно свидетельствуют о следующем.

а) При наличии понижения давления в предварительно насыщенной растворенным воздухом суспензии прилипаемость зерен, обычно выносящихся пузырьками в пену (флюорита и арсенопирита), резко улучшается. Прилипаемость зерен кварца также улучшается, но очень мало заметно. Таким образом, увеличивается возможность селективного флотационного разделения минералов.

б) Понижение давления в деаэрированной кипячением суспензии улучшает прилипаемость очень мало, несомненно вследствие небольшой начальной концентрации газов в растворе и отсутствия пересыщения раствора при имеющемся понижении давления (рис. 7).

в) Факторы, увеличивающие количество выделяющегося из раствора воздуха (величина понижения давления, время выдерживания суспензии при пониженном давлении), повышают одновременно $K_п$, улучшают еще в большей степени прилипаемость минералов.

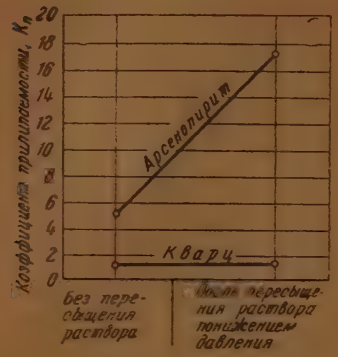


Рис. 6. Влияние пересыщения раствора воздуха на прилипаемость к пузырькам зерен кварца и арсенопирита (в присутствии ксантата)

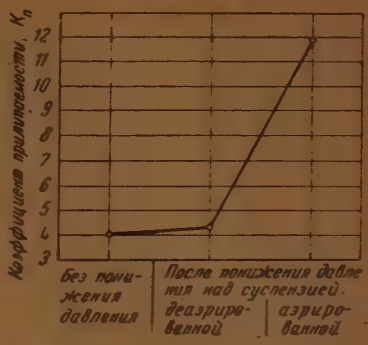


Рис. 7. Изменение прилипаемости зерен флюорита при понижении давления над суспензией аэрированной и деаэрированной кипячением (в присутствии жидкого стекла и олеиновой кислоты).

Опыты флотации чистых минералов на модели флотационной машины полностью подтвердили факт повышения скорости флотации при одновре-

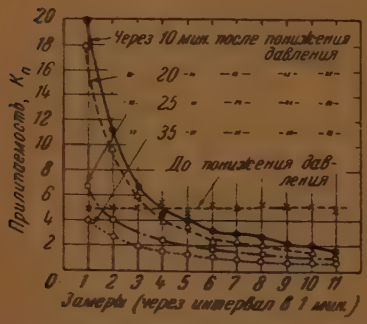


Рис. 8. Прилипаемость зерен арсенопирита при прикосновении пузырька к порошку в одной точке через различные промежутки времени после понижения давления (в присутствии ксантата)

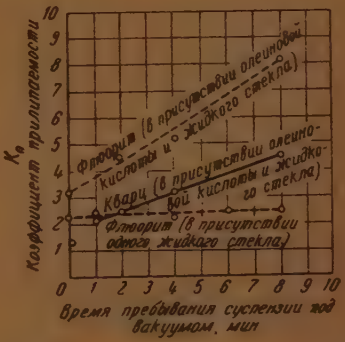


Рис. 9. Изменение прилипаемости зерен флюорита и кварца в зависимости от времени пребывания суспензии под вакуумом

менном механическом диспергировании воздуха и выделении его из раствора (рис. 10, 11). Данные этих опытов позволяют отметить следующее:

а) непосредственная флотация воздухом, выделяющимся из раствора, имеет место. Однако в принятых условиях количество сфлотированного минерала и скорость флотации невелики. Более крупный класс флотируется хуже, чем мелкий, очевидно, вследствие недостаточной подъемной силы пузырьков, выделяющихся из раствора.

б) Флотация только механически диспергированным воздухом у крупного класса более эффективна, чем у мелкого (несмотря на повышенный расход реагентов в последнем случае).

в) Совместное применение воздуха, выделяющегося из раствора и механически диспергированного, позволило повысить скорость флотации обоих классов примерно в 4 раза (при понижении давления в 0,5 атм). Если бы это повышение скорости флотации было следствием механического суммирования флотации минералов теми и другими пузырьками, то повышение скорости флотации должно было бы произойти на 50% для фракции мельче 45 микронов и на 25% для фракции 150—74 микрона. Значительно большее повышение скорости флотации свидетельствует о том, что при комбинированной аэрации происходит не просто параллельная флотация пузырьками воздуха, выделившимися из раствора и диспергированными механически. Последние данные показывают также, что увеличение дисперсности воздуха при пересыщении его раствора в суспензии, несомненно способствующее флотации тонких фракций [10], не играет основной роли в достигаемом повышении скорости флотации. Здесь имеет место качественно новое явление: очевидно, пузырьки, возникшие из раствора, облегчают адгезию механически диспергированных пузырьков.

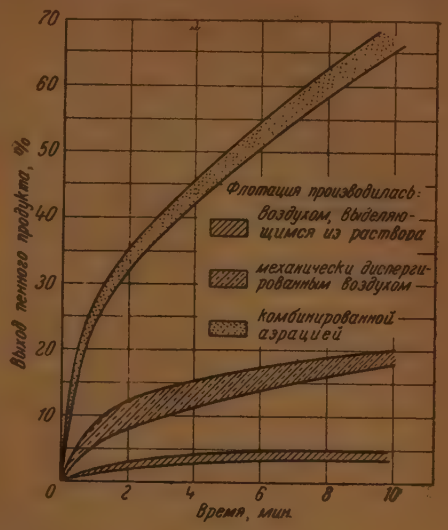


Рис. 10. Флотация флюорита при разных методах аэрации суспензии (фракция 150—74 микрона)

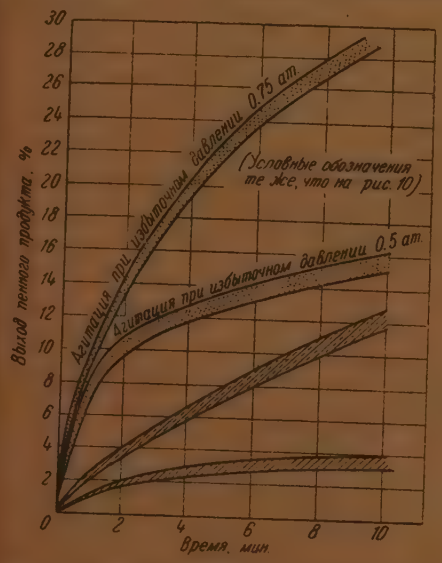


Рис. 11. Флотация флюорита при разных методах суспензии аэрации (фракция мельче 45 микрон)

Предварительные опыты флотации руды в лабораторной флотационной машинке механического типа показывают, что и в этом случае выделение воздуха из раствора увеличивает скорость флотации.

Согласованность большого количества опытов позволяет считать несомненным активирующее влияние газов, выделяющихся из раствора при пенно-флотационном процессе.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить акад. П. А. Ребиндера, И. Н. Плаксина и В. В. Удовенко за ценные советы, учтенные при проведении данной работы.

Выводы

1. Установлены основные положения, характеризующие выделение воздуха из раствора во флотационной суспензии.

2. Дано теоретическое обоснование возможности непосредственной флотации минералов воздухом, выделяющимся из раствора.

3. Теоретически разработано и экспериментально подтверждено то, что важным способом влияния выделяющихся из раствора газов на флотацию является селективная активация ими минералов.

Государственный научно-исследовательский институт горно-химического сырья
Москва

Лаборатория треста Средазцветметразведка
Ташкент

Поступила 30.IX.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин, ДАН СССР 47, № 9, 1945; И. Н. Плаксин, Цветные металлы, № 3, 1945; Г. В. Иллювиева, Цветные металлы № 2, 1946; И. Н. Плаксин и Н. С. Власова, Сборник Трудов ин-та минцветметзолото № 14, 1946; Д. А. Шведов, Горно-обогатительный журнал № 6, 1936, В. А. Малиновский. Цветные Металлы № 1, 1939;
2. М. Е. Липец, Цветные Металлы № 5, 1945.
3. В. И. Классен, Горный журнал, № 9, 1948.
4. В. И. Классен, Цветные Металлы № 5, 1946.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, изд. АН СССР, 1945.
6. П. А. Ребиндер (с сотрудниками), физико-химия флотационных процессов, Металлургиздат, 1933; И. Уорк, Принципы флотации, Металлургиздат, 1943; И. Уорк, Значение краевого угла для флотации, Сборник под редакцией Ребиндера «Новые исследования в области теории флотации», ОНТИ, 1937.
7. В. И. Классен, Цветные металлы (в печати).
8. Таггарт, Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. II, 1933, ГНТИ.
9. И. Свен-Нильсон, Сборник под редакцией Ребиндера, ОНТИ, 1937; М. А. Эйгелес, Цветные маталлы № 2, 1940, № 6, 1945.
10. З. В. Волкова, Горный журнал № 3, 1946, Журн. физ. хим. 20, вып. 10, 1946.
11. А. А. Трапезников, Журн. физ. хим. 14, вып. 5—6, 1940; Г. О. Ерчиковский, Образование флотационной пены, ГОНТИ, 1939;
12. Б. Кабанов и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 4, вып. 5, 1933.
13. К. Ф. Белоглазов, Цветные металлы № 9, 1939.
14. В. С. Веселовский и В. Н. Перцов, Журн. физ. хим. 8, вып. 2, 1936.
15. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 12, вып. 4, 5—6, 1938.
16. Б. Дерягин и М. Кусаков, Известия АН СССР, серия хим., 1119, 1937.
17. И. М. Колтгофф, Заводская лаборатория № 7—8, 1945.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ФОРМАМИДЕ*

II. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ФОРМАМИДЕ

Е. Н. Васенко

Для более полной характеристики формамида как растворителя и возможности количественного подтверждения высказанного еще Вальденом [2] предположения о значительном сходстве между водой и формамидом, необходимо было проследить за изменением коэффициентов активности растворенных в формамиде электролитов с концентрацией и с изменением величины ионного радиуса, возрастающего в ряду щелочных металлов от лития к цезию, а в ряду галогенов — от фтора к иоду.

Коэффициенты активности KCl, RbCl и CsCl, полученные в данной работе, вместе с результатами сообщения [1] охватывают 5 щелочных металлов в их солях с одним и тем же анионом хлора. Экспериментальная методика, способы расчета и обозначения те же, что и в предыдущем сообщении [1].

В табл. 1, 2 и 3 приведены экспериментальные данные исследования

Таблица 1

Понижение точки замерзания растворов KCl в формамиде

№	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,01782	0,111	0,1297	6,222
2	0,06765	0,417	0,0703	6,166
3	0,1060	0,660	0,0536	6,222
4	0,1505	0,938	0,0400	6,233
5	0,1565	0,978	0,0384	6,236
6	0,1765	1,101	0,0347	6,238
7	0,2090	1,305	0,0294	6,247
8	0,2678	1,675	0,0232	6,256
9	0,2926	1,832	0,0214	6,261
10	0,4005	2,510	0,0160	6,267
11	0,5013	3,145	0,0128	6,273
12	0,6612	4,167	0,0069	6,302
13	0,8352	5,306	0,0036	6,352

Уравнение для зависимости функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ от концентрации для KCl имеет следующий вид:

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0{,}2200 - 0{,}8307 \cdot m^{1/2} + 1{,}1691 \cdot m - 0{,}5775 \cdot m^{3/2} \qquad (1)$$

и применимо во всей исследованной области концентраций.

---

* Экспериментальная часть была выполнена в лаборатории физической химии Харьк. гос. университета в 1940/41 г.

Таблица 2

Понижение точки замерзания растворов RbCl в формамиде

№	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,02475	0,153	0,1447	6,185
2	0,02736	0,169	0,1411	6,183
3	0,03375	0,209	0,1349	6,180
4	0,07490	0,461	0,1069	6,148
5	0,1160	0,745	0,0900	6,137
6	0,1535	0,942	0,0788	6,135
7	0,2209	1,357	0,0637	6,142
8	0,4381	2,720	0,0291	6,209

Уравнение для зависимости функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ от концентрации в случае RbCl охватывает всю исследованную область концентраций и имеет следующий вид:

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0{,}2200 - 0{,}5870 \cdot m^{1/2} + 0{,}7644 \cdot m - 0{,}4761 \cdot m^{3/2} \qquad (2)$$

Исследованная область концентраций ограничена моляльностью $m \simeq 0{,}44$ вследствие крайне ограниченного количества RbCl, бывшего в нашем распоряжении.

Для аналогичной зависимости в случае цезия хлористого было найдено следующее уравнение, также охватывающее всю исследованную область концентраций:

$$\frac{j}{m^{1/2}} = 0{,}2200 - 0{,}3231 \cdot m^{1/2} + 0{,}2262 \cdot m - 0{,}09397 \cdot m^{3/2} \qquad (3)$$

Ограниченное количество CsCl, имевшееся в нашем распоряжении, позволило довести исследование до $m \simeq 0{,}5$.

Таблица 3

№	m	Δt	$\frac{j}{m^{1/2}}$	$\frac{\Delta t}{m}$
1	0,00091	0,0058	0,2137	6,291
2	0,00929	0,058	0,1909	6,216
3	0,01066	0,066	0,1890	6,207
4	0,01203	0,075	0,1872	6,201
5	0,04197	0,257	0,1635	6,120
6	0,04500	0,275	0,1618	6,115
7	0,1717	1,034	0,1180	6,022
8	0,5163	3,106	0,0680	6,015

Величины коэффициентов активности KCl, RbCl и CsCl, приведенные в табл. 4, полностью подтверждают выводы сообщения [1] о далеко идущей аналогии между водой и формамидом.

Так же как и в случае водных растворов хлоридов щелочных металлов [3], с увеличением радиуса катиона наклон кривой зависимости коэффициента активности от корня квадратного из моляльности все более приближается к наклону предельной прямой.

Таблица 4

Коэффициенты активности KCl, RbCl и CsCl в формамиде

m	γ		
	KCl	RbCl	CsCl
0,02	0,936	0,929	0,922
0,05	0,917	0,903	0,888
0,1	0,907	0,883	0,858
0,2	0,899	0,866	0,826
0,3	0,896	0,859	0,804
0,4	0,898	0,854	0,797
0,5	0,898	—	0,792
0,6	0,900	—	—
0,7	0,903	—	—
0,8	0,909	—	—

Параллельно этому минимум на кривых зависимости молярного понижения $\Delta t/m$ от понижения точки замерзания Δt смещается в сторону больших концентраций. Так, если для KCl этот минимум соответствует $m \cong 0.07$, то для RbCl он сдвигается до $m \cong 0,15$, а для CsCl — до $m \cong 0,4$.

Выводы

1. Определены понижения точки замерзания растворов: а) хлористого калия в интервале концентраций от $m \cong 0,02$ до $m \cong 0,8$; б) хлористого рубидия от $m \cong 0,02$ до $m \cong 0,4$; в) хлористого цезия от $m \cong 0,001$ до $m \cong 0,5$.

2. Получены уравнения зависимости функции $\frac{j}{m^{1/2}}$ от концентрации для исследованных растворов.

3. Вычислены коэффициенты активности хлористого калия, хлористого рубидия и хлористого цезия для круглых концентраций в указанных выше пределах.

4. Поведение коэффициентов активности исследованных электролитов в формамиде подтверждает высказанные ранее предположения о сходстве воды и формамида, рассматриваемых в качестве растворителей.

Львовский Политехнический институт
Кафедра физической химии
Львов

Поступила
30.X.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Васенко, Журн. физ. хим. 21, 361, 1947.
2. P. Walden, Известия АН 1055 (1911); Zschr. physik. Chem. 46, 103, 1903; 75, 574, 1910; 54, 179, 1905, 55, 230, 1906.
3. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 3. Ergänzungsband, III, 2147, 2156, 2143.

О НЕКОТОРЫХ ПРАВИЛЬНОСТЯХ В ЭНТРОПИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Н. И. Кобозев

В настоящей работе излагаются две правильности общего характера, касающиеся энтропии молекул и ее изменения при газовых реакциях.

Розыскание этих правильностей имело в виду не столько решение термодинамических задач, сколько анализ той роли, которую энтропийная поправка играет в химической кинетике, в теории активного комплекса.

Сейчас в кинетике и катализе назрела потребность сделать шаг в сторону обобщения и осмысливания результатов, полученных на основе квантово-статистических и термодинамических представлений.

Это определяет потребность в нахождении таких общих соотношений для молекулярных энтропий, которые были бы пригодны не для отдельных случаев, но для определенных типов химических превращений (моно- и бимолекулярные процессы, распад, синтез, обменное разложение и т. п.). Необходимость иметь дело с такими усредненными случаями определило подход к изысканию энтропийных закономерностей. Энтропия может быть определена как мера неопределенности состояния системы.

При нормальной температуре (25—30° С) для не слишком сложной молекулы наибольшая неопределенность падает на геометрическое положение молекул в газовом объеме (также в объеме жидкой фазы, но не в твердом теле, где отсутствует трансляция). В соответствии с этим при обычной температуре значительная, а часто и наибольшая доля энтропии молекул падает на внешнюю, трансляционную степень свободы ($S^\circ_{\text{поступ.}}$). Внутренняя энтропия достаточно простых молекул обычно невелика и почти целиком покрывается вращением. Колебательная и электронная энтропии при этих температурах, как правило, незначительны.

Таким образом, можно написать:

$$S^\circ = S^\circ_{\text{поступ.}} + S^\circ_{\text{внутр.}} \simeq S^\circ_{\text{поступ.}} + S^\circ_{\text{вращ.}} \qquad (1)$$

При температуре 298° К для поступательной энтропии можно написать (с округлением):

$$S^\circ_{\text{поступ.}} = 26 + {}^3/_2 R \ln M = 26 + 6{,}86 \lg M. \qquad (2)$$

Для молекул среднего веса (M=50—100) величина поступательной энтропии составляет 35—40 единиц энтр.

Как видно, $S^\circ_{\text{поступ.}}$ не зависит от структуры молекулы и медленно растет с ее молекулярным весом.

Представим химическую реакцию:

$$n_0 A_0 + n_1 A_1 + \ldots n_i A_i \rightarrow m_0 B_0 + m_1 B_1 + \ldots m_i B_i$$

(здесь нулевые индексы относятся к твердым компонентам в исходном и конечном состояниях). Для изменения энтропии от A к B получим выражение:

$$\Delta^\circ S \cong (n_0 S^\circ_{A^\circ} - m_0 S^\circ_{B^\circ}) + 26\Sigma_1^i (n_i - m_i) + {}^3/_2 R \ln \frac{M^{n_1}_{A_1} \ldots M^{n_i}_{A_i}}{M^{m_1}_{B_1} \ldots M^{m_i}_{B_i}} +$$

$$+ \Sigma_1^i (n_i S^\circ_{\text{вращ.}\,A_i} - m_i S^\circ_{\text{вращ.}\,B_i}). \qquad (3)$$

Это выражение можно упростить, приняв во внимание:

а) что энтропия твердых тел мала сравнительно с газообразными молекулами,

б) что величина $\Sigma_1^i (n_i - m_i) = \Delta N_{\text{газ}}$ выражает изменение числа молей газообразных компонентов при реакции,

в) что вращательную энтропию молекул можно усреднить, положив

$$\text{Средн. } \bar{S}^\circ \text{ вращ.} \cong \frac{\Sigma_1^i n_i S^\circ_{\text{вращ.}A_i}}{\Sigma_1^i n_i} \cong \frac{\Sigma_1^i m_i S^\circ_{\text{вращ.}B_i}}{\Sigma_1^i m_i}. \tag{4}$$

Тогда последний член напишется:

$$\Sigma_1^i (n_i S^\circ_{\text{вращ.}A_i} - m_i S^\circ_{\text{вращ.}B_i}) \cong \Delta N_{\text{газ}} \bar{S}^\circ_{\text{вращ.}} \tag{5}$$

Отсюда

$$\Delta S^\circ \cong 26 \cdot \Delta N_{\text{газ}} + {}^3/_2 R \ln \frac{M_{A_1}^{n_1} \ldots M_{A_i}^{n_i}}{M_{B_1}^{m_1} \ldots M_{B_i}^{m_i}} + \bar{S}^\circ_{\text{вращ}} \cdot \Delta N_{\text{газ}}$$

или

$$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}} \cong 26 + \frac{6{,}9}{\Delta N_{\text{газ}}} \lg f(M) + \bar{S}^\circ_{\text{вращ.}} \tag{7}$$

Все усреднения нами произведены таким образом, чтобы выделить параметр $\Delta N_{\text{газ.}}$, т. е. изменение числа газообразных (или растворенных) молей при реакции. Это сделано в развитие той мысли, что для относительно простых молекул, при обычных температурах, наибольшую долю неопределенности вносит геометрическое положение молекул в газовом объеме. Второй член может иметь разный знак в зависимости от соотношения M_{A_i}, M_{B_i}, n_i m_i и т. п. Чтобы усреднить этот член, представим себе, что написанный процесс заменен следующей упрощенной реакцией:

$$N_A A \rightarrow N_B B,$$

где N_A или N_B — суммы числа молей газообразных компонентов в левой и правой части, отвечающие усредненным молекулярным весам M_A и M_B. Это дает возможность второй член аппроксимировать следующим выражением:

$$\frac{3}{2} R \ln \frac{M_A^{N_A}}{M_B^{N_B}} \tag{8}$$

и, так как $N_A M_A = N_B M_B$, то можно написать:

$${}^3/_2 R \ln \frac{M^{N_A - N_B}}{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)^{N_B}} = {}^3/_2 R \cdot \Delta N_{\text{газ}} \ln M_A + {}^3/_2 R N_B \ln \frac{N_B}{N_A}. \tag{9}$$

В дальнейшем мы будем рассматривать процессы всегда так, чтобы $N_A > N_B$, т. е. в направлении уменьшения числа молекул (конечно, можно придерживаться и обратного правила). Это дает возможность второе слагаемое разложить в ряд:

$$\ln \frac{N_B}{N_A} = \ln \left(1 - \frac{N_A - N_B}{N_A}\right) \cong - \frac{\Delta N_{\text{газ}}}{N_A} - \frac{\Delta N_{\text{газ}}^2}{N_A^2} - \frac{\Delta N_{\text{газ}}^3}{N_A^3}. \tag{10}$$

Отсюда второй член напишется:

$$-{}^3/_2 R \cdot \Delta N_{\text{газ}} \frac{N_B}{N_A} \left(1 + \frac{\Delta N_{\text{газ}}}{N_A} \ldots\right). \tag{11}$$

Окончательно получим:

$$\Delta S^0 \simeq \Delta N_{\text{газ}} \left[26 + {}^3/_2 R \ln M_A - {}^3/_2 R \frac{N_B}{N_A} \left(1 + \frac{\Delta N_{\text{газ}}}{N_A}\right) + \bar{S}^0_{\text{вращ.}}\right] \tag{12}$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}} \simeq 26 + 6{,}9 \lg M_A - 3 \frac{N_{\text{в}}}{N_A} \left(1 + \frac{\Delta N_{\text{газ}}}{N_A}\right) + \bar{S}^\circ_{\text{вращ.}} \tag{13}$$

Или:

$$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}} \simeq 23 + 6{,}9 \lg \bar{M} + 3 \left(\frac{\Delta N_{\text{газ}}}{N_A}\right)^2 + \bar{S}^\circ_{\text{вращ.}} \tag{14}$$

($\bar{M}$ — средний молекулярный вес веществ, участвующих в реакции).

Величина $\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ.}}}$ выражает стандартную энтропию образования одного моля газа при химическом процессе ($\delta S^\circ_{\text{моль-газ}}$).

Все произведенные усреднения приводят к тому, что в среднем отношение изменения энтропии при реакции (ΔS°) к изменению числа газообразных молекул ($\Delta N_{\text{газ}}$) оказывается величиной, лишь слабо зависящей от индивидуальных свойств молекул, входящих в процесс (слабая зависимость от среднего молекулярного веса $\bar{M}$ и от абсолютного числа газообразных молекул N_A). Поэтому можно ожидать, что отношение $\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}$ в среднем будет достаточно постоянной величиной для различных процессов или, что то же самое, изменение энтропии при химическом процессе в среднем будет пропорционально изменению числа газообразных молей при этом процессе.

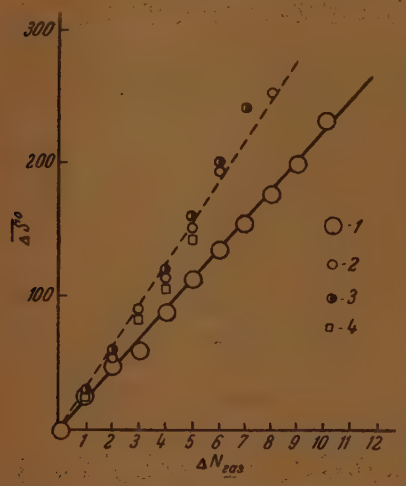


Рис. 1. *1* — по данным настоящей работы (табл. 1), по данным Киреева: *2* — газообразное состояние, *3* — твердое состояние, *4* — жидкое состояние

В табл. 1 приведен материал, позволяющий проверить эту правильность. В этой таблице реакции разбиты на группы по изменению числа газообразных молекул при процессе ($\Delta N_{\text{газ}} = 0, 1, 2, 3$ и т. д.).

Как видно, несмотря на естественное колебание отдельных значений ΔS°, наличие общей правильности несомненно. Это особенно видно из табл. 2, дающей среднее значение $\overline{\Delta S^\circ}$ и $\frac{\overline{\Delta S^\circ}}{\Delta N_{\text{газ}}}$ для разных $\Delta N_{\text{газ}}$ и из рис. 1, изображающего эти данные графически.

Отметим, что в числе использованных процессов имеются как экзотак и эндотермические реакции.

Из всех этих данных ясно следует существование общей правильности, согласно которой в среднем изменение энтропии при реакции пропорционально изменению числа газообразных молекул. Этой же правильности подчиняется зависимость между энтропией образования молекулы и числом составляющих ее атомов, замеченная В. А. Киреевым [1]. Он вычислил

Таблица 1

$\Delta N_{газ}$	Реакция	ΔS°	$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{газ}}$
0	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+ 0,8	—
	$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$	+ 2,7	—
	$3CH_4 \rightarrow C_3H_8 + 2H_2$	+ 5,3	—
	$4CH_4 \rightarrow C_4H_{10} + 3H_2$	+ 9,3	—
	$5CH_4 \rightarrow C_5H_{12} + 4H_2$	+14,1	—
	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	— 5,0	—
	$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	— 6,6	—
	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	— 3,8	—
	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	+ 3,9	—
	В среднем	+ 2,5	—
1	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	19,3	19,3
	$2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4$	12,5	12,5
	$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	30,0	30,0
	$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$	43,0	43,0
	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	21,3	21,3
	$2Cl \rightarrow Cl_2$	22,7	22,7
	$2H \rightarrow H_2$	23,3	23,3
	$2J \rightarrow J_2$	18,0	18,0
	$2O \rightarrow O_2$	20,0	20,0
	$O + H \rightarrow OH$	25,3	25,3
	$3O_2 \rightarrow 2O_3$	32,7	32,7
	$H + Cl \rightarrow HCl$	20,7	20,7
	$H + J \rightarrow HJ$	28,7	28,7
	$N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$	28,8	28,8
	$2H_2 + S_2 \rightarrow 2H_2S$	17,6	17,6
	$C + 2Cl_2 \rightarrow CCl_4$	33,7	33,7
	В среднем	24,8	24,8
2	$2C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6$	41,3	20,6
	$6C + 3H_2 \rightarrow C_6H_6$	61,3	30,6
	$3C + 3H_2 \rightarrow C_3H_6$	34,3	17,2
	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	47,2	23,6
	В среднем	46,0	23,0
3	$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8$	64,0	21,3
	$4C + 4H_2 \rightarrow C_4H_8$	54,7	18,2
	В среднем	59,5	19,8
4	$4C + 5H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	87,0	21,7
	$5C + 6H_2 \rightarrow C_5H_{12}$	110,3	22,0
5	$6C + 6H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ (гексен)	105,0	21,0
	$6C + 6H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ (циклогексан)	120,0	24,0
	В среднем	111,8	22,3
6	$6C + 7H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	134,5	22,4
	$7C + 7H_2 \rightarrow C_7H_{14}$ (гептен)	128,5	21,4
	$7C + 7H_2 \rightarrow C_7H_{14}$ (1,2-диметилциклогексан)	141,9	23,6
	В среднем	135,0	22,5

Таблица 1 (продолжение)

$\Delta N_{газ}$	Реакция	ΔS°	$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{газ}}$
7	$7C + 8H_2 \rightarrow C_7H_{16}$	159,0	22,7
	$8C + 8H_2 \rightarrow C_8H_{16}$ (октен)	148.6	21,2
	В среднем	153,8	22,0
8	$8C + 9H_2 \rightarrow C_8H_{18}$	181,0	22,7
	$9C + 9H_2 \rightarrow C_9H_{18}$	175,5	21,9
	В среднем	178,0	22,0
9	$9C + 10H_2 \rightarrow C_9H_{20}$	195,7	21,7
	$10C + 10H_2 \rightarrow C_{10}H_{20}$	200,0	22,3
	В среднем	197,8	22,0
10	$10C + 11H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	239,0	23,9
	$11C + 11H_2 \rightarrow C_{11}H_{22}$	223,0	23,1
	В среднем	231,0	23,1

средние энтропии образования соединений (в твердом, жидком и газообразном состоянии) из данного числа атомов, взятых в состоянии идеального газа. Получилась картина систематического возрастания ΔS° с ростом числа атомов в молекуле. При образовании одной молекулы из N газообразных атомов изменение числа газообразных молей $\Delta N_{газ}$ будет равно N, если продукт реакции находится в твердом или жидком состоянии, и $(N-1)$, если он газообразен.

Исходя из этого, определим энтропию образования одного моля газа при химических реакциях, разобранных В. А. Киреевым (см. табл. 2 в его работе).

Для твердого и жидкого состояния это будет:

$$\delta S^\circ_{моль\text{-}газ} = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{газ}} = \frac{\Delta S^a_f}{N} \qquad (15)$$

Таблица 2

Число атомов в молекуле №	Изменение числа газообразных молей $\Delta N_{газ}$		Средняя энтропия образования соединений			Средняя энтропия образования одного моля газа $\delta S^\circ_{моль\text{-}газ}$		
	для твердого и жидкого состояния	для газообразного состояния	в твердом состоянии	в жидком состоянии	в газообразном состоянии	для твердого состояния	для жидкого состояния	для газообраз. состояния
1	1	0	30	23	0	30	23	$\frac{0}{0}$
2	2	1	60	—	21,5	30	—	21,5
3	3	2	90	81	53	30	27	26,5
4	4	3	120	105	85	30	26,2	28,3
5	5	4	160	140	114	32	28	28,5
6	6	5	200	—	151	33	—	30,2
7	7	6	240	—	194	34,3	—	32,3
8	8	7	280	—	—	35	—	—
9	9	8	300	—	251	33,3	—	31,1

и для газообразного состояния:

$$\delta S^{\circ}_{\text{моль-газ}} = \frac{\Delta S^{\circ}}{\Delta N_{\text{газ}}} = \frac{\Delta S_f^{\text{г}}}{N-1} \tag{16}$$

($\Delta S_f^{\text{г}}$ и ΔS_f^{i} — обозначения Киреева). Эти результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1 вместе с нашими данными (по табл. 1).

реакция: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

$T°K$ =	298	1000	1500	2000	2500	3000
$\delta S^{\circ}_{T\ \text{моль-газ}}$ =	21,3	27,1	28,0	28,3	27,0	21,3

реакция: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$T°K$ =	298	578	673	773	873	973	1123	1273
$\delta S^{\circ}_{T\ \text{моль-газ}}$ =	23,6	26,0	27,2	27,7	28,0	28,1	28,3	28,1

Как видно, расчет по нашей схеме ($\Delta S°$, как функция $\Delta N_{\text{газ}}$), во-первых, тесно сближает средние значения $\Delta S_f^{\text{г}}$ и ΔS_f^{i} Киреева (т. е. энтропии образования твердого, жидкого и газообразного продукта) и, во-вторых, выявляет отчетливую линейную зависимость между $\Delta S°$ (средн. $\Delta S_f^{\text{г}}$ средн. ΔS_f^{i} Киреева) и изменением числа газообразных молей при реакции. Таким образом, смысл правильности, найденной Киреевым, заключается в зависимости энтропии образования соединения не от числа атомов (как полагает Киреев), а от изменения числа газообразных частиц при реакции. В случаях, рассчитанных Киреевым, эти две зависимости чисто формально сближаются потому, что этот автор исходил при расчетах из газообразных атомов, число которых в этом частном случае для конденсированного состояния продукта совпадает с изменением числа газообразных молей при реакции, а для газообразного состояния продукта — близко к нему (на единицу больше).

Таким образом, данные Киреева на большом материале (им рассчитано 260 соединений) хорошо подтверждают существование линейной зависимости между энтропией реакции ($\Delta S°$) и изменением числа газообразных молей ($\Delta N_{\text{газ}}$). Вопрос заключается в установлении численного значения коэффициента пропорциональности, т. е. энтропии образования одного моля газа ($\delta S°_{\text{моль-газ}}$). В общем, значение этой величины не сильно отличается для обеих прямых на рис. 1, и можно было бы взять среднее значение (тогда $\overline{\delta S}°_{\text{моль-газ}} = 25{,}5$ е. э.). Однако, поскольку Киреев при своих расчетах исходил из идеализированного газообразного состояния, его данные не вполне сравнимы с действительными значениями энтропий; нижняя же прямая отвечает их фактическим величинам. Поэтому мы за окончательные примем значение $\overline{\delta S}°_{\text{моль-газ}}$, равное 22,5 е. э.

Таким образом, можно формулировать следующее правило: «Изменение энтропии при самых различных реакциях в среднем пропорционально изменению числа молекул газообразных компонентов:

$$\text{для стандартных условий: } \overline{\Delta S}° = 22{,}5\,\Delta N_{\text{газ}} \tag{17}$$

или: «Энтропия образования одного моля газа при различных химических процессах близка и составляет в среднем (при стандартных условиях) 22,5 е. э.»:

$$\overline{\delta S}°_{\text{моль-газ}} = 22{,}5 \text{ е. э.} \tag{18}$$

Как видно, коэффициент пропорциональности, т. е. $\overline{\delta S}^{\circ}_{моль\text{-}газ}$, численно близок к первому теоретическому члену уравнения 14 (к 23). Нужно особенно подчеркнуть, что эта правильность оправдывается на самых различных процессах, с участием как очень простых (вроде H, H_2, Cl, Cl_2 и др.), так и очень сложных молекул (высшие углеводороды).

Переход к более высоким температурам не нарушает нашего правила, лишь несколько повышая величину $\overline{\delta S}^{\circ}_{моль\text{-}газ}$. Эти данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры на энтропию образования моля газа при химических процессах

Реакция \ T°K	298	400	500	600	800	1 000
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	19,3	21,4	22,9	24,0	25,2	26,0
$2C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6$	20,6	22,6	23,6	24,4	25,3	25,7
$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8$	21,3	23,0	24,0	24,6	25,2	25,4
$4C + 5H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	21,7	23,2	24,0	24,6	25,1	25,4
$5C + 6H_2 \rightarrow C_5H_{12}$	22,0	23,4	24,2	24,8	25,2	25,4
$6C + 7H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	22,4	23,6	24,3	24,8	25,3	25,4
$7C + 8H_2 \rightarrow C_7H_{16}$	22,7	23,7	24,4	24,9	25,3	25,5
$8C + 9H_2 \rightarrow C_8H_{18}$	22,7	23,8	24,5	24,9	23,5	25,5
$4C + 4H_2 \rightarrow C_4H_8$	19,6	21,1	22,1	22,8	23,5	23,8
$3C + 3H_2 \rightarrow$ цикло-C_3H_6	20,6	22,4	23,6	—	25,0	25,4

Влияние температуры на $\overline{\delta S}^{\circ}_{T моль\text{-}газ}$ имеет всюду общий характер: сначала повышение этой величины, потом стремление ее к некоторому пределу, к насыщению (иногда, в конце — спуск). В общем, повышая всюду $\overline{\delta S}^{\circ}_{T моль\text{-}газ}$], температура в то же время сближает ее значения для разных процессов, т. е. правило: $\overline{\delta S}^{\circ}_{T моль\text{-}газ} \cong const$ при повышенных температурах оправдывается даже лучше, чем при обычных*.

Таблица 4

Средние значения $\overline{\delta S}^{\circ}_{T\ моль\text{-}газ}$ как функция температуры

T°K =	298	400	500	600	800	1000
$\overline{\delta S}^{\circ}_{T\ моль\text{-}газ}$ =	22,5	23,0	23,9	24,6	25,3	25,6

* Наряду с этим нужно отметить некоторые резкие (и устойчивые в широком T-диапазоне) исключения из нашего правила: к их числу относятся реакция окисления [C] в CO, CO в CO_2 и образование низших членов непредельного ряда — этилена и аллена. Имеем для этих случаев:

реакция: $2CO + O_2$,

T°K = 298 500 1000 2000 3000

$\delta S^{\circ}_{T\ моль\text{-}газа}$ = 43 44,4 44,0 42,2 42,5

реакция: $2CO \rightarrow 2C + O_2$

T°K = 298 3000

$\delta S^{\circ}_{T\ моль\text{-}газа}$ = 41,8 39,3

реакция: $3C + 2H_2 \rightarrow C_3H_4$

T°K = 400 500 800

$\delta S^{\circ}_{T моль\text{-}газа}$ = 12,2 13,3 15,0

реакция: $2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4$

T°K = 298 400 600 800

$\delta S^{\circ}_{T\ моль\text{-}газ}$ = 12,5 14,8 16,3 18,4

В табл. 4 даны средние величины $\overline{\delta S}_{T\text{моль-газ}}$ при разных температурах из всех рассчитанных случаев.

В координатах $\overline{\delta S}^{\circ}_{T\text{моль-газ}}$ по T получается кривая с «насыщением». В координатах же $\overline{\delta S}^{\circ}_{T\text{моль-газ}}$ по $\lg T$ получается удовлетворительная линейная зависимость (см. рис. 2), которая может быть для интервала 300—1000° К представлена следующим уравнением:

$$\overline{\delta S}^{\circ}_{T\text{моль-газ}} = 4{,}9 + 7 \lg T.$$

А. В. Фрост обратил внимание на то, что найденная правильность близка к правилу Трутона.

Действительно, константу Трутона можно рассматривать, как энтропию образования одного моля пара из жидкой фазы при температуре кипения, причем эта величина в среднем близка к 20 кал/град, т. е. к нашей константе (22,5 кал/град). Чтобы ближе сопоставить нашу закономерность с правилом Трутона, в табл. 5 даны молярные энтропии испарения различных веществ при стандартных условиях (во всех случаях энтропия пара приведена к 1 атм; для всех веществ, кроме тех, против которых в скобках указана температура, энтропия испарения отвечает 298° К).

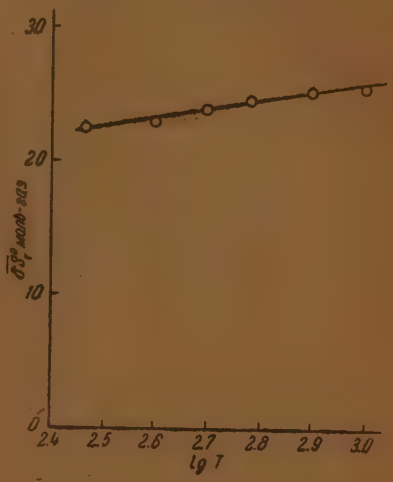


Рис. 2

Как видно, стандартные энтропии испарения оказываются близкими для весьма различных веществ, начиная от простых неорганических соединений до сложных органических молекул разного строения. Среднее значение стандартной энтропии образования одного моля пара из жидкости при испарении составляет 23,4 кал/град, т. е. очень близ-

Таблица 5

Стандартные энтропии испарения некоторых веществ

Вещество	ΔS°_{298} (испар.)	Вещество	ΔS°_{298} (испар.)
H_2O	28,4		
N_2O	21,4 (T = 184,6° К)	*n*-Нонан	26,2
Br_2	22,9	*n*-Декан	27,3
CS_2	20,1 (T = 318,4° К)	*n*-Уйдекан	28,3
COS	19,9 (T = 222,9°)К	*n*-Додекан	29,1
H_2S	22,0 (T = 188,7°)К	Бензол	22,9
PH_3	18,8 (T = 185,7° К)	Толуол	24,0
NH_3	23,3 (T = 239,7° К)	*o*-Ксилол	25,7
n-Бутан	18,9	Псевдокумол	25,1
i-Бутан	18,3	Стирол	25,3
n-Пентан	20,6	Циклогексан	22,7
n-Гексан	22,3	Метилциклогексан	21,5
n-Гептан	23,7	Гептен	23,4
n-Октан	25,1	1-Гексан	21,9
		Диметилацетилен	21,3
		Изопрен	22,7
		В среднем	23,4

ко к нашей константе (22,5 кал/град), выражающей среднюю энтропию образования одного моля газа при химических реакциях.

Это позволяет дать следующую обобщенную формулировку этих обеих правильностей:

«Стандартная энтропия возникновения одного моля газа примерно постоянна для разного рода веществ и процессов и составляет в среднем + 23 е. э.»

Отметим, что приближенные термодинамические выражения для констант равновесия газовых реакций, в свое время найденные Нернстом [5], вытекают, как частный случай, из этого правила.

Общие соображения, высказанные выше, остаются в силе, когда мы от конгломерата молекул переходим к ансамблю атомов, образующих отдельные молекулы.

Очевидно, что чем больше будет неопределенность энергетического и структурного состояния атомов (атомных ядер и валентных электронов) в молекуле, тем больше будет внутренняя энтропия молекулы. Эта неопределенность (поливариантность) будет выражаться в вариации расстояний между ядрами, в различных видах вращения молекулы, в образовании резонансных структур, т. е. в деформации и расплывании электронных облаков, в осцилляции отдельных связей, в изгибании длинных, «гибких» молекул около отдельных связей и т. д.

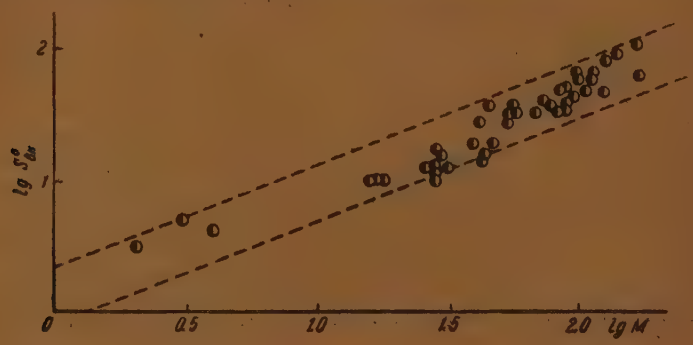


Рис. 3

По характеру поставленной задачи мы совершенно отвлечемся от этих детальных свойств молекул и, жертвуя точностью решения, будем искать общую зависимость внутренней энтропии молекул от степени их сложности.

Очевидно, неопределенность квантового состояния молекулы должна расти с ее усложнением, т. е. увеличением числа составляющих ее атомов и ее молекулярного веса.

Равномерное возрастание энтропии в гомологических рядах может служить иллюстрацией этого. Но можно ожидать, что эта правильность окажется более широкой и охватывающей вещества различных типов.

В табл. 6 приведены значения внутренней стандартной энтропии при 298°K ($S°_{вн}$), полученной вычитанием из общей энтропии молекулы трансляционного члена. Всего в табл. 6 использованы 46 веществ, составленных из «легких» атомов: H, N, O, C, S, характерных для органических молекул.

На рис. 3 эти данные изображены графически. На оси ордина отложена $\lg S°_{вн}$, на оси абсцисс $\lg M$.

Несмотря на значительное «структурное рассеяние» (конечно, вполне неизбежное), график дает ясно выраженный поток точек, т. е. наличие определенной функциональной связи между $S°_{вн}$ и M.

Таблица 6

	Мол. вес	Вещество	$S^\circ_{вн.}$
I	=2	H_2	3,2
	=3	HD	5,1
	=4	D_2	4,3
II	16	CH_4	10,1
	17	NH_3	11,6
	18	H_2O	10,7
Среднее:	$\overline{M} = 17$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 10,8$
III	26	C_2H_2	12,7
	28	CO	11,5
	28	N_2	9,8
	28	C_2H_4	16,9
	30	NO	16,2
	32	O_2	12,7
Среднее:	$\overline{M} = 28,7$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 13,3$
IV	40	C_2H_6	18,8
	44	N_2O	15,8
	44	CO_2	13,9
	42	C_3H_6	28,0
	46	NO_2	37,4
Среднее:	$\overline{M} = 43,2$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 27,8$
V	48	O_3	19,6
	54	$CH_3 \cdot C = C \cdot CH_2$	30,4
	58	$i \cdot C_4H_{10}$	32,7
	54	C_3H_8	27,6
	56	C_4H_8	37,0
Среднее:	$\overline{M} = 54$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 29,5$
VI	70	C_5H_{10} (циклопентан)	32,5
	78	C_6H_6 (пар)	36,2
	72	C_5H_{12}	39,8
	76	CS_2	37,2
Среднее:	$\overline{M} = 74$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 37,2$
VII	84	1-Гексан C_6H_{12}	49
	84	Циклогексан C_6H_{12}	33,0
	86	C_6H_{14}	50,9
	92	N_2O_4	33,7
	92	$C_6H_5 - CH_3$	37,4
Среднее:	$\overline{M} = 87,6$		$\overline{S}^\circ_{вн.} = 40,8$

Таблица 6 (продолжение)

	Мол. вес	Вещество	$\overline{S}^{\circ}_{вн.}$
VIII	98	1-Гептан, C_7H_{14}	64,4
	100	C_7H_{16}	59,3
	106	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	47,1
	106	$C_6H_4(CH_3)_2$	46,3
	98	Метилциклогексан $C_6H_{11} \cdot CH_3$	41,8
	112	C_8H_{16}	59,5
	114	C_8H_{18}	65
Среднее:	$\overline{M} = 104,8$		$\overline{S}^{\circ}_{вн.} = 54,8$
IX	128	C_9H_{20}	80,1
	128	$C_{10}H_8$	45,8
Среднее:	$\overline{M} = 128$		$\overline{S}^{\circ}_{вн.} = 63,0$
X	170	Додекан $C_{12}H_{26}$	106,3
	178	Антрацен $C_{14}H_{10}$	60,4
Среднее:	$\overline{M} = 174$		$\overline{S}^{\circ}_{вн.} = 83,3$

На рис. 4 приведены усредненные значения $\overline{S}^{\circ}_{вн}$ по усредненному молекулярному весу $\overline{M}$ (как это сделано в табл. 6). При усреднении обращалось внимание, чтобы каждая группа со средним $\overline{M}$ включала вещества

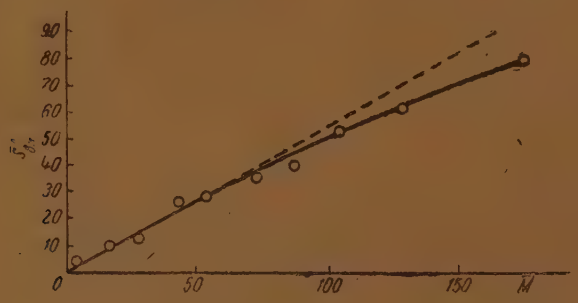


Рис. 4

разных типов. В случае высших парафинов и олефинов для $S^{\circ}_{вн}$ бралось среднее из значений для всех изученных изомеров*.

Как видно, $\overline{S}^{\circ}_{вн}$ совершенно закономерно растет с молекулярным весом вещества. Приближенно этот закон близок к линейной зависимости вида: $\overline{S}^{\circ}_{вн} \cong {}^1/_2\overline{M}$.

Однако для больших интервалов молекулярного веса наблюдается заметное отступление от линейности: энтропия растет явно медленней молекулярного веса. То же наблюдается и в ряду жидких ароматических соединений.

* Большая часть цифр взята из статьи А. В. Фроста в сборнике «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов» вып. 1. Гостоптехиздат, 1945.

Зависимость $\overline{S}^{\circ}_{\text{вн}} = f(\overline{M})$ может быть представлена в виде степенной функции:

$$\overline{S}^{\circ}_{\text{вн}} = k\,\overline{M}^{x}. \tag{19}$$

На рис. 5 значения $\lg S^{\circ}_{\text{вн}}$ отложены по $\lg \overline{M}$. Как видно, через точки может быть проведена прямая, охватывающая все опытные данные от H_2 и D_2 до высокомолекулярных соединений (углеводородов додекана и антрацена).

Уравнение этой прямой:

$$\lg \overline{S}^{0}_{\text{вн}} = 0{,}16 + 0{,}75 \lg \overline{M} \tag{20}$$

или

$$\overline{S}^{0}_{\text{вн}} = 1{,}45\,\overline{M}^{3/4} \quad (\text{для } T = 298^{\circ}\,\text{K}). \tag{21}$$

Существование этой правильности позволяет понять и первую правильность:

$$\Delta\overline{S}^{0} = 22{,}5\,\overline{\Delta}N_{\text{газ}}.$$

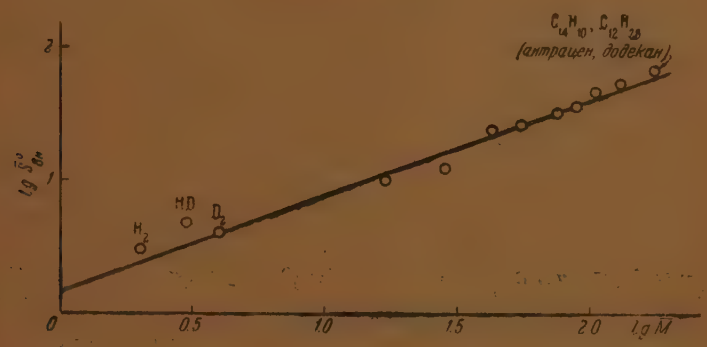


Рис. 5

Действительно, с учетом второй правильности средняя стандартная энтропия газообразного вещества с молекулярным весом $\overline{M}$ напишется:

$$\overline{S}^{\circ} = \underbrace{26 + {}^{3}/_{2} R \ln \overline{M}}_{\overline{S}_{\text{поступ.}}} \quad \underbrace{+ 1{,}45\,\overline{M}^{3/4}}_{\overline{S}_{\text{вн.}}} \tag{22}$$

Отсюда изменение энтропии при процессе: $n_0 A_0 + n_i A_i \rightarrow m_i B_i$
($A_i B_i$ — газообразные молекулы A_0 — твердые тела)
изобразится так:

$$\Delta S^{0} = n_0 S_{A_0} + 26\,(n_i - m_i) + {}^{3}/_{2} R \ln \frac{M^{n_i}_{A_i}}{M^{m_i}_{B_i}} + 1{,}45\,(n_i M^{3/4}_{A_i} - m_i M^{3/4}_{B_i})$$

(для атомов $S_{\text{вн}} = 0$).

Например, для образования парафинов по общему уравнению —.

$$n\,C + (n+1)\,H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} \tag{24}$$

получим (имея в виду, что энтропия графита равна 1,4):

$$\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N} = \frac{\Delta S^\circ}{n} = 27{,}4 + \frac{n+1}{n} \cdot 2{,}07 - \frac{6{,}9}{n} \lg(14n+2) + \\ + \frac{1{,}45}{n}\left[1{,}68(n+1) - (14n+2)^{3/4}\right]. \qquad (25)$$

Это уравнение дает для:

n	$\left(\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}\right)_{\text{выч.}}$	$\left(\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}\right)_{\text{оп}}$
2	19,9	20,6
4	22,4	21,7
8	24,4	22,7
10	25,0	23,9

Как видно, получается удовлетворительное постоянство $\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}$ и хорошее согласие с опытом.

Для атомных реакций, например образование O_2, расчет по (22) дает $\left(\frac{\Delta S}{\Delta N_{\text{газ}}}\right)_{\text{выч.}} = 19{,}4$ против опытной цифры 20,0. Для синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ расчет $\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}$ дает 24,2 против опытного значения 23,6.

Как видно, во всех этих случаях наше уравнение дает хорошее согласие с опытом даже для отдельных реакций, хотя оно выведено на основании усредненных величин внутренних энтропий молекул; при этом для $\frac{\Delta S^\circ}{\Delta N_{\text{газ}}}$ получаются достаточно постоянные значения как раз того порядка, который был установлен выше в первой правильности. Характерно, что это постоянство наблюдается как в случае простых молекул, для которых трансляционный член сильно превалирует над внутренней энтропией, так и для тяжелых, где внутренняя энтропия имеет уже большую величину.

Установленная возрастающая зависимость внутренней энтропии молекул от их массы может быть поставлена в связь с аналогичным ростом их кинетической неустойчивости и каталитической активности, т. е. с «эффектом аггравации», формулированным в наших работах.

Переход между этими явлениями связан с теорией активного (переходного) комплекса, вводящей энтропию активной молекулы в константу скорости реакции.

Этому посвящается отдельная работа.

В заключение укажем, что нахождение общих энтропийных закономерностей имеет большое значение, существенно дополняя известные квантовостатистические соотношения.

Ряд таких важных правильностей вскрыт в последнее время советскими учеными — В. А. Киреевым [1], Е. Н. Гапоном [3], А. Ф. Капустинским [4].

Энтропийные правильности, найденные в настоящей работе, могут быть особенно полезными при анализе вопросов химической кинетики, когда приходится оценивать энтропии гипотетических частиц неизвестного строения. Кроме того, они могут быть использованы для быстрой ориентировочной оценки стандартного изменения энтропии при газовых реакциях.

Выводы

Установлены две новые энтропийные правильности:

Первая. Стандартное изменение энтропии при химической реакции пропорционально изменению числа газообразных молей и составляет,

в среднем, $\pm 22{,}5$ е. э. на один исчезающий или возникающий моль газа. Правило Трутона является частным видом этой закономерности.

Вторая. Внутренняя энтропия газообразных молекул растет с их усложнением и увеличением молекулярного веса по степенному закону, имеющему в среднем следующий вид:

$$\bar{S}^{\circ}_{\text{вн}} = 1{,}45\overline{M}^{3/4}.$$

Обе эти правильности оказываются взаимосвязанными. Они проверены на большом числе примеров и могут быть особенно полезны для определения энтропий активации в химической кинетике.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой электрохимии
Москва

Поступила
9.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев. Acta Physicochim. URSS **20**, 905. 1945; Сборн. работ по физ. химии, 1947, стр. 181, 197.
2. А. В. Фрост, Сборник статей под редакцией М. Д. Тиличеева «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 1, стр. 147—165, Гостоптехиздат, 1945; вып. II, стр. 265—285; 1947.
3. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим. **21**, 1057, 1947.
4. А. Ф. Капустинский. ДАН **80**, 792, 795, 1941.
5. В. Нернст. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. Госиздат, 1929.

Исправление к статье *Т. А. Поповой*
«Опыт построения изотерм в конденсированных системах»
Журнал физической химии 22, 255, 1948.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
257	15 сн.	В общем случае 2-го измерения	В общем случае n-го измерения
257	12 сн.	$x=f(x_1 \ldots x_2)$	$x=f(x_1 \ldots x_n)$

Исправление к статье *Т. А. Поповой*
«О возможности критерия для распознавания типов кристаллизации»
Журнал физической химии 22, 261, 1948

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
263	14 сн.	$\sin(23{,}4x - 34y)$	$\sin(28{,}4x - 34y)$

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАОЛИНИТА

З. Г. Пинскер, Е. Л. Лапидус и Л. И. Татаринова

Согласно существующим воззрениям, каолиновые минералы: каолинит, дикит и накрит состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ построены из моноклинной или ромбической решетки, образованной наложением слоев SiO_4-тетраэдров и $Al(OH)_6$-октаэдров. Эта модель не имеет достаточного экспериментального обоснования, так как рентгеновские исследования в большинстве случаев (для каолинита исключительно) сводятся к расчетам дебаеграмм. Мы приводим первые результаты электронографического исследования, предпринятого по предложению В. И. Вернадского, который указал на ряд опытных данных, трудно совместимых с упомянутой моделью. Ориентация пластинчатых кристаллов каолинита и накрита в наших образцах создает возможность получения снимков от монокристалла или типа «косых текстур» (см. далее); благодаря этому, надежное определение элементарной ячейки, пространственной группы, а затем и проверка модели. по интенсивностям не требуют наличия макроскопических монокристаллов.

I. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОНОГРАММ ОТ МОНОКЛИННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ввиду того что Гендрикс [1] дал неверную схему образования и индицирования таких снимков, необходимо рассмотреть задачу заново.

Электронограмму следует рассматривать, как перпендикулярную к пучку электронов плоскость обратной решетки; эта последняя строится для данного моно- или поликристалла в масштабе $L\lambda$, где L — расстояние от образца до фотопластинки и λ — длина действующей электронной волны.

Если монокристалл расположен плоскостью ab (она же плоскость спайности каолиновых минералов) перпендикулярно к пучку электронов, то, как легко видеть, электронограмма представляет плоскость $a^* b^*$ обратной решетки (рис. 1). Искажение, которое могло бы возникнуть ввиду неортогональности оси C, автоматически исключается. Периоды идентичности вычисляются из такой электронограммы по известным формулам:

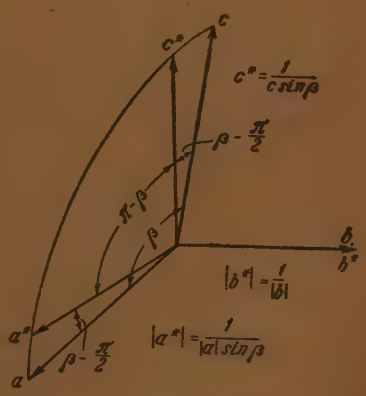


Рис. 1

$$a = \frac{L\lambda}{x} \quad \text{и} \quad b = \frac{L\lambda}{y}, \qquad (1a,b)$$

где x и y периоды, измеренные по направлениям, выбранным в качестве взаимно перпендикулярных осей на снимке. Если атомная решетка центрирована в основании, то, ввиду погашения рефлексов hko с $h+k$ нечетными, электронограмма не может быть описана в прямоугольных осях

как примитивная двумерная сетка рефлексов. Таким образом открывается возможность определения группы Браве.

Рассмотрим теперь диффракцию от образца, образованного множеством кристалликов, лежащих на пленке плоскостями базиса (т. е. ab) и беспорядочно повернутых по азимуту (текстурированный поликристалл). Обратная решетка в этом случае образована окружностями от вращения точек ее вокруг оси текстуры (ось c^*). Окружности с одинаковым значением $\sqrt{h^2+k^2}$ располагаются на цилиндрической поверхности. В отличие от аналогичной задачи для ортогональных решеток окружности с одинаковым l не попадают на одну плоскость (рис. 2).

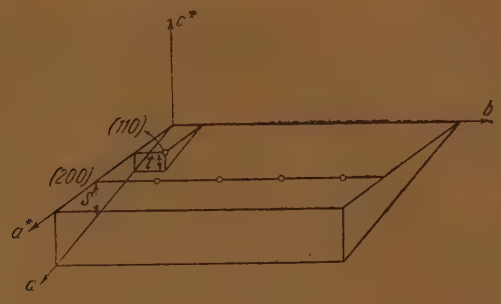


Рис. 2

Упомянутое вращение точек 020, 110 и 200 обратной решетки вокруг оси c^* будет происходить в различных плоскостях. В результате при съемке такой пленки под косым углом к пучку (электронограмма от «косой текстуры») рефлексы, полученные от косого сечения описанной решетки, будут образовывать более сложную картину (рис. 3). В общем случае бу-

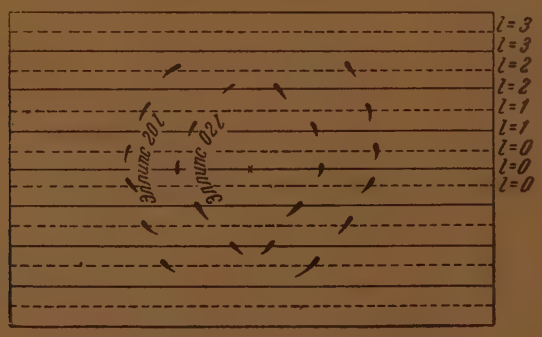


Рис. 3. Схема электронограммы от ориентированного поликристалла для моноклинных решеток; плоскость в косом положении к пучку

дет наблюдаться также разброс рефлексов с положительным и отрицательным значением l, но в снимках каолинита ввиду специального соотношения $s=c^*$ (обозначения рис. 2) это не имеет места. Характерным для снимков от косых текстур моноклинных решеток будет расположение рефлексов по эллипсам. После определения из перпендикулярного снимка от монокристалла периодов a и b по уравнениям (1a, b), можно восполь-

зоваться электронограммой типа рис. 3 для определения периода c и угла β. Из рис. 2 следует:

$$s = 2a^* \sin\left(\beta - \frac{\pi}{2}\right)$$

или, так как $a^* = \frac{1}{a \sin\beta}$,

$$s = \frac{2}{a \operatorname{tg}\beta}. \qquad (2)$$

На рис. 4 показаны две окружности: нижняя, соответствующая плоскости $l=0$ (нулевой, слоевой линии), и верхняя — плоскость рефлекса 200. Очевидно, что AB и будет равно s. Заштрихованная плоскость параллельна фотографической пластинке. Для расстояния от рефлекса (200) до нулевой слоевой линии получается очевидное соотношение:

$$h_0 = \frac{2L\lambda}{a \operatorname{tg}\beta \sin\varphi}. \qquad (3)$$

Наконец, для периода c получим:

$$c = \frac{L\lambda}{h \sin\beta \sin\varphi}, \qquad (4)$$

где h расстояние на фотопластинке между двумя соседними слоевыми линиями на данном эллипсе. Формулы (3) и (4) содержат функцию угла поворота образца φ из перпендикулярного положения, что отличает рассматриваемую задачу от случая ортогональных (в отношении оси c) решеток.

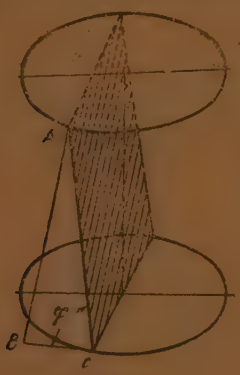


Рис. 4

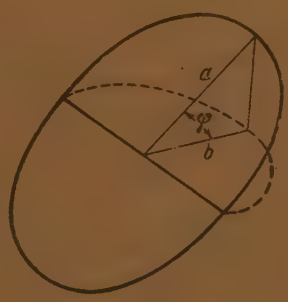


Рис. 5

Условия эксперимента усложняют решение задачи, так как на электронограммах от косых текстур рефлексы имеют форму более или менее протяженных дуг. Их образование можно объяснить либо несовершенством ориентации, либо искривлением пластинчатых кристалликов. Обычно дуги являются наиболее интенсивными в центральной своей части и равномерно убывают по интенсивности к краям. Изложенные выше построения и расчеты строго применимы к центральным частям дуг.

Растягивание рефлексов в дуги значительно затрудняет задачу расчета и индицирования электронограмм. В особенности это относится к рефлексам с небольшим l; соответствующие дуги лишь немного не совпадают с эллипсом, благодаря чему происходит слияние соседних рефлексов. Тем не менее, можно определить положение центра дуги (точнее расстоя-

ние от центра дуги до оси $l=0$, полагая, что эллипс $h=\text{const}$ и $k=\text{const}$ проходит именно через центр дуги.

Решая совместно уравнения:

$$r=\sqrt{h^2+y^2} \quad \text{и} \quad \frac{h^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1 \qquad (5\ \text{a,b})$$

и пользуясь соотношением $\frac{b}{a}=\cos\varphi$ (см. рис. 5), мы получим:

$$h=\frac{\sqrt{r^2-b^2}}{\sin\varphi}. \qquad (6)$$

Здесь a и b соответственно большая и малая оси эллипса, h и y координаты центра дуги на электронограмме. Таким образом, для определения h необходимо измерить радиус дуги, малый диаметр эллипса и знать угол поворота пленки φ из перпендикулярного положения.

Другое неприятное осложнение электронограммы, связанное с образованием дуг, заключается в том, что на пересечении нулевой слоевой линии с эллипсами (okl), вместо точек теперь будут дуги, имеющие, естественно, более или менее значительную угловую протяженность, вследствие чего понижается чувствительность электронограммы к небольшим отклонениям оси b от направления, перпендикулярного к оси c. Действительно, если рефлексы были бы точечными, то при угле α (между осями b и c)$\sim 92°$ на наших электронограммах точки (060) разошлись бы в обе стороны от оси $l=0$ на 0,2—0,3 мм. Очевидно, что наличие дуги скрадывает этот эффект, если бы он имел место.

Наконец, обстоятельством, усложняющим расчет электронограмм, является в большей или меньшей степени псевдогексагональная структура слоистых силикатов, благодаря чему при моноклинном или ромбическом описании структуры межплоскостные расстояния (110) и (020) оказываются близкими, и эллипсы (11 l) и (02 l) накладываются друг на друга.

В результате полное применение изложенного расчета к полученным нами электронограммам невозможно, так как их разрешающая способность пока еще недостаточна. Однако на данной стадии исследования можно проверить правильность структурных моделей каолинита по Грюнеру [3] и Бриндли и Робинсону [4].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали различные образцы каолинита. Не было обнаружено никакого различия между чешским каолинитом из Цетлица и каолинитом Еленинского месторождения. Некоторые образцы давали лучшие электронограммы после электродиализа, который способствовал образованию устойчивых золей, содержащих наиболее высокодисперсные фракции. Некоторые сорта, возможно благодаря меньшему содержанию адсорбированных электролитов, не требуют диализа. Для получения препаратов, дающих интенсивные кольца почти без фона при перпендикулярной съемке и отчетливо образованные рефлексы на снимках от косых текстур, повидимому, требуется, чтобы испытуемый минерал состоял из сравнительно тонких и мало искривленных кристалликов, достаточно хорошо ориентированных плоскостью базиса параллельно пленке. Совершенство ориентации должно в известной степени зависеть от условий приготовления образца (см. далее); тем не менее, меняя эти условия, мы для некоторых минералов не могли добиться улучшения косых снимков — в смысле изменения формы рефлексов, т. е. сокращения углового размера дуг. Поэтому можно полагать, что в этих случаях кристаллики были в значительной степени искривлены.

Для приготовления образцов мы сначала готовили водные золи каолина. Некоторые минералы (например, каолинит из Цетлица) при непосредственном взмучивании в дестиллированной воде давали золи, пригодные для получения превосходных образцов (судя по полученным от них электронограммам). Другие требовали предварительной обработки, именно более или менее длительного диализа.

Основой служили тончайшие целлулоидные пленки, приготовленные, как обычно в электронографии, испарением капли раствора целлулоида в амилацетате на поверхности воды. На такую пленку, укрепленную на дырчатой латунной пластинке, опускалось пипеткой 2—3 капли каолиновой суспензии (или золя). После высушивания об-

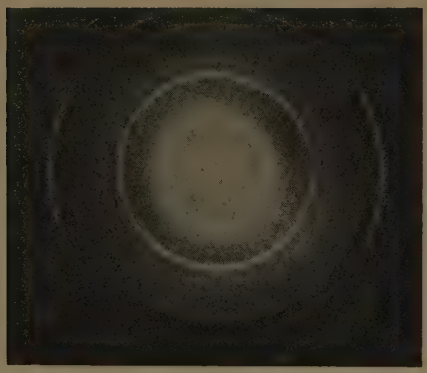


Рис. 6

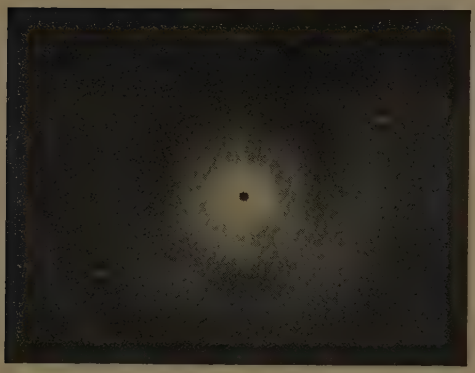


Рис. 7

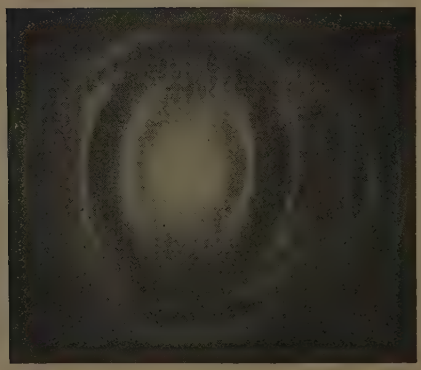


Рис. 8

разец помещался в электронограф, и пучок электронов, ускоренных напряжением ~60kV, пропускался через пленку целлулоида с кристаллическим осадком каолина на его поверхности. Работа проведена была на приборе, описанном в предыдущих статьях. Расстояние от образца до фотопластинки составляло 1100 мм; для повышения резкости изображения применялась фокусирующая магнитная линза. Основная диафрагма имела диаметр отверстия меньше 0,1 мм. Сила тока обычно 0,6—0,8 mA; экспозиции при перпендикулярной съемке 15—30 сек., при косой съемке 2—3 мин.

Результаты съемки образцов каолинита и накрита при перпендикулярном расположении к пучку

Образцы каолинита, снятые таким образом, дают превосходные, в смысле резкости линий и чистоты от фона, электронограммы, состоящие из немногих, равномерно зачерненных колец (рис. 6).

Как показывает табл. 1, межплоскостные расстояния, вычисленные из таких электронограмм, хорошо истолковываются, если использовать соответствующие *hko* рефлексы по Грюнеру [3]. Так как вычисление межплоскостных расстояний из электронограммы, например, по формуле:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{r},$$

достаточно точной, если r определяются в пределах $\pm 0{,}1$—$0{,}2\%$, требует знания $L\lambda$, то мы применяли съемки со стандартом, чаще с NaCl, иногда пользуясь диффракцией от парафинов из смазки. Результат во всех случаях был одинаков в пределах указанной точности. Точность определения d, как видно из табл. 1, $\sim 0{,}25\%$, если учесть возможную ошибку в определении $L\lambda$. Такова точность определений межплоскостных расстояний из радиусов большинства колец. Однако первое кольцо, как это и указано в табл. 1, настолько широко, что ошибка в определении L из его радиуса по крайней мере в 4—4,5 раза больше, т. е. составляет $\sim 1\%$. Естественно объяснить это обстоятельство наложением двух рефлексов; при этом сопоставление указаний, которые дает на этот счет структура Грюнера и структура Бриндли и Робинсона, приводит к интересному результату. Именно, согласно моноклинной структуре каолинита по Грюнеру межплоскостные расстояния для рефлексов (020) и (110) соответственно: 4,450 Å и 4,397 Å, как раз различаются на величину 1,2%, в то время как для триклинного каолинита по Бриндли и Робинсону мы имеем для тех же плоскостей 4,46 и 4,33 Å, т. е. различие составляет 3%. Мы полагаем, что этот результат необходимо иметь в виду при оценке предложенных структур.

Заметим, что мы можем, совершенно не прибегая к индицированию рассматриваемых электронограмм по Грюнеру или Бриндли и Робинсону, установить, что исследуемые образцы представляют ориентированный поликристалл, что важно для приписания его рефлексам, при перпендикулярном расположении к пучку электронов, индексов *hko*. Для этого достаточно повернуть образец своей плоскостью в косое положение к пучку. Электронограммы совершенно меняют свой характер, именно так, как это описывается вышеизложенной теорией снимков от косых текстур. Однако наиболее важным результатом нашего исследования в отношении *hko* плоскости решеток каолинита является получение точечной электронограммы (рис. 7) от образца накрита, приготовленного вышеописанным методом и поставленного перпендикулярно к пучку своей плоскостью. Образование точечной электрограммы обязано такому расположению кристалликов на пленке, при котором не только их базис параллелен плоскости пленки, но и в этой плоскости они ориентированы правильно друг к другу. Важным является то обстоятельство, что точечные рефлексы на полученной электронограмме лежат на слабых дебаевских кольцах, и таким образом отпадают сомнения в источнике (или принадлежности) диффракционной картины. Несмотря на то, что образец был приготовлен из порошка

Таблица 1

Индицирование электронограмм каолинита от ориентированного поликристалла при перпендикулярном расположении плоскостью пленки к пучку

d_{hkl} в Å	Интенсивность	по Грюнеру		По Бриндли и Робинсону	
		hkl	d_{hkl} в Å	hkl	d_{hkl} в Å
4,435±0,06	оч. оч. с.	(020) (110)	4,45 4,40	(020) (110)	4,4[illegible] 4,33
2,56±0,012	оч. с.	(130) (200)	2,56 2,53	(130) (200)	2,55 2,49
2,23±0,01	сл.	(040) (220)	2,225 2,20?	(040) (220)	2,23 2,17
1,68±0,01	ср.	(150) (240)	1,68 1,67	(150) (240)	1,68 1,66
1,49±0,008	оч. с.	(060) (330)	1,4[illegible] 1,47	(060) (330)	1,49 1,44
1,29±0,01	ср. с.	(260) (400)	1,28 1,27	(260) (400)	1,27 1,25
1,235±0,005	ср. с.	(170)	1,23	(170)	1,23
1,11±0,01	о. о. сл.	(080) (440)	1,11 1,10	(080) (280) (440)	1,12 1,10 1,09
1,015±0,01	о. сл.	(280)	1,02	?	
0,97±0,005	о. сл.	(190)	0,97	(190)	0,97
0,89	о. о. сл.	(0,10,0) (550)	0,89 0,88	(0,10,0) (550)	0,89 0,87
0,86	о. о. сл.	(600)	0,84	(600)	0,82

накрита (Никитовка, УССР), дебаевские кольца по своим диаметрам в точности соответствовали таковым для каолинита, и таким образом мы имеем все основания использовать этот снимок для вычисления размеров элементарной ячейки каолинита в плоскости базиса.

Полученная точечная электронограмма позволяет впервые однозначно установить взаимное направление осей a и b и измерить соответствующие трансляции. Угол γ (между осями a и b) равен, согласно этим измерениям $90° \pm 0°36'$. Однако наиболее интересно установление погашений для рефлексов hko с $h+k$ нечетным, что непосредственно приводит нас к базо-

центрированной решетке Бравэ Γ_m^b и к пространственным группам: C_{2h}^3, C_{2h}^6, C_2^3, C_s^3, C_s^4. Известно, что Грюнер рассматривает возможные пространственные группы для каолинита не на основании погашений, а пользуясь методом проб и ошибок, с последующей проверкой по интенсивностям, которая не может дать однозначного ответа, ввиду невозможности надежного индицирования дебаеграммы. Что касается величин трансляций a и b, то эти величины с точностью до 0,2—0,3% совпадают с данными Грюнера: $a=5{,}14$ Å, $b=8{,}90$ Å.

Результаты съемки при косом положении образцов к пучку

Как мы уже упоминали, при повороте пленок каолинита вокруг оси, перпендикулярной к пучку и лежащей в плоскости пленки, наблюдалось резкое изменение характера электронограмм (рис. 8). Рефлексы в виде дуг на эллипсах в большинстве случаев были весьма резкими, что указывало на пространственную природу диффракции и на достаточное совершенство рассеивающих кристалликов. Обстоятельством, сильно затруднявшим измерения, было наличие диффузных ореолов от целлулоидной подкладки; наиболее интенсивные ореолы накладывались именно на первые два эллипса, представляющие наибольший интерес на данной стадии исследования.

Таблица 2

Индицирование рефлексов, лежащих на первом эллипсе: (02l) и (11l); $l=\bar{3}, \bar{2}, \bar{1}, 0, 1, 2, 3 \ldots$

Экспериментальные данные	Возможные плоскости по Грюнеру		Возможные плоскости по Бриндли и Робинсону	
d_{hkl} в Å	hkl	d_{hkl} в Å	hkl	d_{hkl} в Å
4,40±0,1	(110)	4,40	(110)?	4,33
4,13±0,03	—	—	(111)	4,16
3,77±0,02	(022)	3,776	$(02\bar{1})$	3,76
3,37±0,02	—	—	$(11\bar{1})$	3,37
3,08±0,02	—	—	(112)	3,15
2,74±0,02	(024)?	2,78	$(02\bar{2})$	2,75
2,50±0,02	—	—	$(11\bar{2})$	2,49

В табл. 2 и 3 сведены межплоскостные расстояния для рефлексов, которые, согласно изложенной выше теории, должны быть представлены в первом и втором эллипсах, и фактически измеренные величины. Теоретические значения d_{hkl} были взяты, во-первых, из работы Грюнера [3], во-вторых, вычислены по Бриндли и Робинсону [4], согласно уравнению:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{108346}\{4374\cdot h^2+1359\cdot k^2+2107\cdot l^2+40\cdot hk-110\cdot kl-1520\cdot hl\}.$$

Таблица 3

Индицирование второго эллипса (20 l и 13 l; $l = \bar{3}, \bar{2}, \bar{1}, 0, 1, 2 \ldots$)

Экспериментальные данные		по Грюнеру			По Бриндли и Робинсону	
d_{hkl} в Å	интенсивность	hkl	d_{hkl} в Å	интенсивность	hkl	d_{hkl} в Å
2,48±0,005	оч. с.	(131) (13$\bar{2}$)	2,48	0 55	?	
2,33±0,05	» »	(132) (13$\bar{3}$)	2,34	190 0	(202)	2,34
2,28±0,01	ср.	(202) (20$\bar{4}$)	2,26	8 87	(13$\bar{1}$)	2,29
2,175±0,005	сл.	(133) (134)	2,17	0 7	(20$\bar{1}$)	2,19
2,115±0,015	о. сл.	?			?	
1,98±0,01	с.	(134) (13$\bar{5}$)	2,00	61 0	?	
1,92±0,005	сл.	(204) (20$\bar{6}$)	1,91	17 28	(132)	1,94
1,87±0,01	о. сл.	?			(20$\bar{2}$) (133)	1,86 1,87
1,825±0,015	ср.	(135) (13$\bar{6}$)	1,83	0 22	(203)	1,84
1,65±0,01	ср. с.	(136) (13$\bar{7}$)	1,67	119 0	?	

Продолжение табл. 3

Экспериментальные данные		по Грюнеру			По Бриндли и Робинсону	
d_{hkl} в Å	интенсивность	hkl	d_{hkl} в Å	интенсивность	hkl	d_{hkl} в Å
1,605±0,005	ср. сл.	(206) $(20\bar{8})$	1,60	14 51	$(20\bar{3})$ $(13\bar{3})$	1,62 1,62
1,57±0,01	о. сл.	?			(134)	1,59
1,53±0,01	ср. с.	(137) $(13\bar{8})$	1,53	0 74	(204)	1,55
1,39±0,005	ср.	(138)	1,41	14	$(20\bar{4})$ $(13\bar{4})$	1,37?
1,36±0,005	ср. с.	(208) $(2\cdot0\cdot\bar{10})$	1,35	85 17	$(20\bar{4})$ $(13\bar{4})$	1,37

Что касается экспериментальных значений d, приведенных в таблицах, то они являются средними из величин, полученных в различных электронограммах. Ошибки в определении d зависят от достижимой точности в определении расстояния между двумя дугами, симметричными относительно центрального пучка — $2\,r_{hkl}$, и в определении $L\lambda$, по формуле:

$$rd = L\lambda,$$

где r и d относятся к дугам hko (в направлении, параллельном оси поворота образца). Для первого эллипса (табл. 2) надежное определение (качественных) интенсивностей оказалось невозможным, так как в этой части электронограмм целлулоидные ореолы давали наибольшую вуаль. По той же причине точность экспериментальных d_{hkl} для первого эллипса ниже, чем для второго.

Из табл. 2 и 3 можно сделать следующие выводы. Модель Грюнера позволяет хорошо проиндицировать второй эллипс, за исключением трех очень слабых рефлексов. При этом вполне удовлетворительно передаются соотношения интенсивностей рефлексов. Однако индицирование рефлексов первого эллипса по Грюнеру нельзя признать удовлетворительным. Расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями d_{hkl} далеко выходят за пределы возможных ошибок определения d.

Обращаясь к проверке модели Бриндли и Робинсона, можно отметить, что она лучше позволяет проиндицировать первый эллипс, но, зато во втором эллипсе наблюдаются расхождения для ряда сильных рефлексов, что, конечно, не может нас удовлетворить.

Таким образом, существенным результатом экспериментальной части нашего исследования является установление несовместимости существующих представлений об элементарной ячейке (и структуре) каолинита с полученными электронограммами от этого минерала.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить признательность директору Института геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского, чл.-корр. АН СССР А. П. Виноградову за постоянное внимание и интерес к данному исследованию.

Выражаем также благодарность профессору доктору Н. И. Горбунову за предоставление образцов каолинита, подвергнутых диализу в руководимой им лаборатории Почвенного института А. Н.

ВЫВОДЫ

1. Разработана теория образования и расчета электронограмм от монокристальных и ориентированных поликристаллических образцов для моноклинной решетки. Получены формулы, позволяющие на основе одной монокристальной электронограммы и одного снимка от косой текстуры произвести определение элементарной ячейки, трансляционной и пространственной группы и полностью проиндицировать электронограммы.

2. Получена точечная электронограмма от монокристалла накрита, позволившая однозначно определить размеры элементарной ячейки каолиновых минералов в плоскости базиса (ab) и определить трансляционную группу для них (Γ_m^b). Получено: $a = 5{,}14$ Å и $b = 8{,}90$ Å, с точностью 0,25%.

3. Снимки от косых текстур пленки каолинита были использованы для проверки предложенных Грюнером и Бриндли и Робинсоном элементарных ячеек и моделей каолинита. На основании индицирования электронограммы от ориентированного поликристалла каолинита, снятого перпендикулярно к пучку, и косых снимков установлено, что упомянутые модели несовместимы с полученными нами электронограммами.

Академия Наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
31. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. I. B. Hendricks, Zschr. f. Kristallogr., **100**, 509, 1939.
2. З. Г. Пинскер, ДАН, **30**, 795, 1941; Журн. физ. хим., **15**, 559, 1941.
3. I. W. Gruner, Zschr. f. Kristallogr., **83**, 75, 1932.
4. Brendley a. Robinson, Nature, **156**, 663, 1945.

МЕХАНИЗМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИАНИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. Хомиковский и С. Медведев

Одним из основных вопросов механизма эмульсионной полимеризации является вопрос о месте протекания отдельных элементарных реакций. Этими местами реакций могут быть вода, мицеллы коллоидно-растворенного в воде эмульгатора, поверхность раздела мономер — водная фаза, капли мономера и полимерно-мономерные частицы.

В работах, опубликованных в последнее время [1], развиваются представления о том, что основным процессом в эмульсионной полимеризации является полимеризация внутри мицелл эмульгатора, содержащих растворенный мономер. Эти представления, подтвержденные главным образом качественными опытами, не могут считаться вполне доказанными. Наблюдающиеся при эмульсионной полимеризации закономерности (влияние концентрации эмульгатора, коллоидной растворимости в нем мономера, соотношения фаз, изменение размера частиц при полимеризации) могут быть качественно объяснены и на основе предположения о протекании полимеризации на поверхности раздела и в каплях эмульсии. Некоторые факты не могут быть поняты, если не учитывать влияния процессов, происходящих на границе раздела. Количественные кинетические исследования полимеризации в растворах эмульгаторов и в эмульсиях почти не производились.

Задачей нашей работы является исследование полимеризации в водных растворах, в растворах эмульгаторов (в области коллоидной растворимости) и в эмульсиях с целью выяснения роли процессов, протекающих в отдельных частях эмульсионной системы в общем процессе эмульсионной полимеризации.

Для изучения полимеризации в водных растворах в первую очередь был взят винилцианид — мономер, достаточно хорошо растворимый в воде. Инициатором полимеризации служил персульфат калия.

Методика исследования

Скорость полимеризации исследовалась дилатометрическим методом. Реакционный сосуд представлял собой узкую цилиндрическую ампулу (диаметром около 2 см) объемом 30 мл, припаянную к капилляру диаметром около 2 мм. Так как кислород задерживает полимеризацию винилцианида в водном растворе, опыты проводились в отсутствие кислорода. Для освобождения исходных веществ от растворенного воздуха и для заполнения дилатометра применялись два способа:

1. Раствор винилцианида в воде освобождался от растворенного воздуха путем многократного замораживания и оттаивания в вакууме. Эта операция осуществлялась в сосуде, снабженном шлифом; внутри шлифа была впаяна трубка, которая перед наполнением сосуда раствором оттягивалась и запаивалась. После освобождения раствора от воздуха сосуд с раствором отпаивался в вакууме и присоединялся через шлиф к другой части установки, к которой был припаян дилатометр. В ампулу дилатометра вносился раствор инициатора (персульфата калия) в воде (объем около 1 мл) и освобождался от растворенного воздуха также замораживанием и оттаиванием. Затем при повороте шлифа кончик трубки у сосуда с раствором отламывался и раствор переливался в дилатометр (в вакууме). После наполнения дилатометра система заполнялась очищенным азотом и дилатометр отпаивался. Так как содержание винилцианида во время освобождения от воздуха и переливании в дилатометр несколько изменилось за счет испарения, концентрация винилцианида в растворе, остающемся после заполнения дилатометра, определялось с помощью интерферометра.

2. Винилцианид и растворитель (вода) освобождались от воздуха отдельно в сосудах со шлифами и внутренними оттянутыми трубками, отпаивались и присоединялись на шлифах к установке, к которой припаян дилатометр. После этого при повороте шлифа кончики сосудов отламывались и в дилатометр переливались сначала винилцианид (на освобожденный от воздуха и охлажденный до 1° С раствор персульфата), а затем вода. В конце наполнения содержимое дилатометра перемешивалось, система наполнялась очищенным азотом и дилатометр отпаивался.

Этот способ наполнения удобен при полимеризации в растворах мыл, так как освобождение раствора мыла от воздуха замораживанием и оттаиванием в вакууме затруднительно из-за образования пены. Кроме того, замораживание и оттаивание раствора мыла может вызвать изменение его свойств. В опытах с мылами сосуд для растворителя состоял из двух ампул — для раствора щелочи и для кислоты. После освобождения щелочи и кислоты от воздуха сосуд отпаивался и мыло приготовлялось в вакууме.

Полимеризация проводилась в водяном термостате с мешалкой. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0{,}1°$. Была установлена прямолинейная зависимость между количеством образующегося полимера и смещением уровня в дилатометрической трубке. Для капилляра диаметром 2,4 мм смещение на 1 мм наступает при образовании 0,0153 г полимера, что соответствует примерно 1% полимеризации при концентрации мономера в исходном растворе 5%.

В случае наполнения дилатометра раствором, не содержащим инициатора (персульфата калия), в отсутствие воздуха полимеризация не происходит и уровень в капилляре не изменяется при выдерживании дилатометра в термостате при 60° С в течение суток. При этом показатель преломления раствора винилцианида, определяемый интерферометрически, не изменялся.

Для опытов применялись свежеперегнанный винилцианид и перекристаллизованный персульфат калия (содержащий 99,7—99,9% $K_2S_2O_8$).

Скорость полимеризации

1. Влияние концентрации мономера. Результаты опытов при различных концентрациях винилцианида приведены на рис. 1. Концентрация

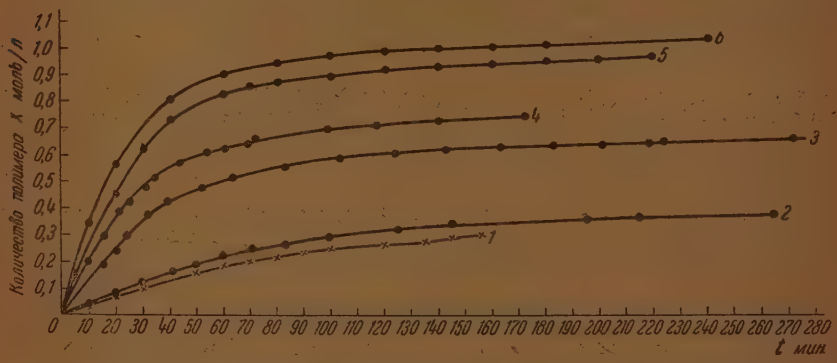


Рис. 1. Скорость полимеризации при различных концентрациях винилцианида в водном растворе (температура 60° С)

1 —	винилцианида	0,455	мл	персульфата	калия	0,00550	мл
2 —	„	0,479	„	„	„	0,00575	„
3 —	„	0,855	„	„	„	0,00622	„
4 —	„	0,890	„	„	„	0,00566	„
5 —	„	1,017	„	„	„	0,00514	„
6 —	„	1,060	„	„	„	0,00525	„

мономера изменялась от 2 до 6 г в 100 мл раствора. В отсутствие кислорода полимеризация начинается через 3—5 мин. после опускания дилатометра (охлажденного во время наполнения до 1—2° С) в термостат. Начало полимеризации легко определяется по появлению мути и с точностью до 1—2 мин. соответствует началу смещения уровня в капилляре.

2. Зависимость от температуры исследовалась в интервале от 30 до 70° С. На рис. 2 представлена зависимость логарифма начальной скоро-

сти * полимеризации от $1/T$. Энергия активации вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 14,2 ккал.

3. Влияние концентрации персульфата калия. Как видно из рис. 3, начальные скорости полимеризации в области концентраций персульфата от $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ до $10{,}7 \cdot 10^{-3}$ м/л линейно зависят от его концентрации в растворе и мало изменяются. При меньших концентрациях персульфата наблюдается резкое падение скорости реакции с уменьшением концентрации инициатора.

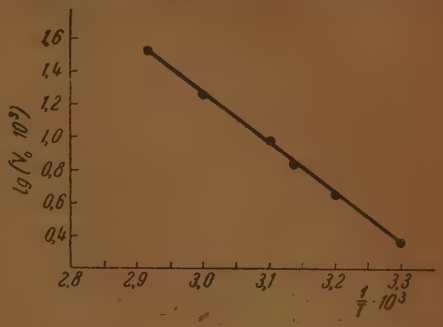


Рис. 2. Зависимость логарифма начальной скорости полимеризации от $1/T$

4. Распад персульфата калия в процессе полимеризации. Содержание персульфата калия в фильтрате после отделения полимера определялось иодометрически [2]. Было установлено, что присутствие винилцианида не влияет на определение.

Как видно из табл. 1, в конце полимеризации остается значительное количество персульфата калия (около 80%). Скорость его распада может быть выражена уравнением первого порядка (табл. 2), причем с увеличением концентрации винилцианида константа разложения персульфата калия (в процессе полимеризации) возрастает.

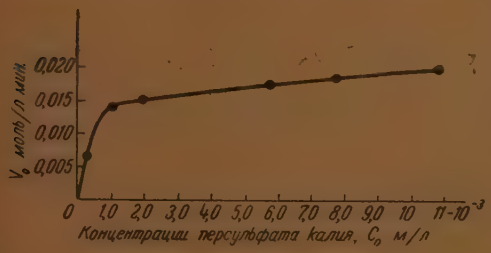


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации персульфата калия

5. Влияние кислорода. Опыты проводились без освобождения исходных веществ от растворенного воздуха. В охлажденный льдом дилатометр на воздухе вводился раствор персульфата калия в воде, а затем водный

Таблица 1

Разложение персульфата калия в процессе полимеризации

Начальная концентрация винилцианида г/100 мл	Температура полимеризации °С	Время полимеризации в часах	% полимеризации	Начальная концентрация персульфата калия C_0 г/100 мл	Концентрация персульфата калия после полимеризации C г/100 мл	$\frac{C}{C_0} \cdot 100$
4,70	30	13	65	0,1588	0,1417	89,2
4,68	45	7	72	0,1585	0,1358	85,7
4,22	50	6	91	0,1420	0,1220	85,9
4,34	60	4	86	0,1460	0,1130	77,3
4,52	60	6	96	0,1480	0,1160	78,5

* Начальная скорость (v_0) определялась графически из прямолинейной части кривых полимеризации (за первые 10—20 мин.).

Таблица 2

Скорость распада персульфата калия в процессе полимеризации при 60° С

Начальная концентрация винилцианида г/100 мл	С г/100 мл персульфата калия	Время полимеризации, мин.	С г/100 мл	$K_{\text{распад}}$ мин⁻¹
4,93	0,0373	20	0,0365	1,01
4,95	0,0373	65	0,0349	0,99
4,98	0,0373	140	0,0327	0,92
4,95	0,0373	140	0,0321	1,07
2,41	0,0409	160	0,0349	0,97
4,34	0,0409	249	0,0311	1,09
5,36	0,0414	243	0,0260	1,39
5,60	0,0419	268	0,0296	1,36
6,40	0,0409	234	0,0283	1,54

раствор винилцианида и после перемешивания растворов дилатометр запаивался. Объем воздуха в дилатометре над раствором составлял около 15 мл. В присутствии воздуха наблюдается значительный индукционный период, увеличивающийся с уменьшением концентрации персульфата калия (рис. 4).

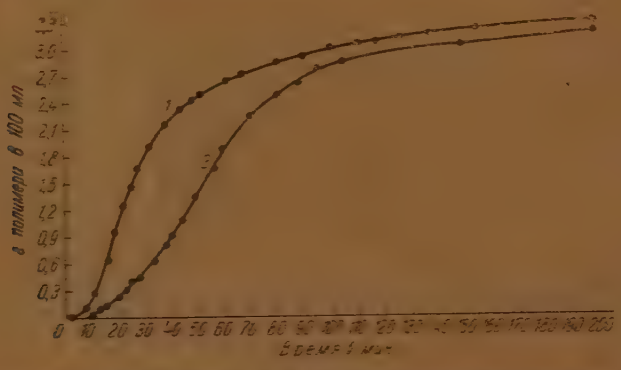


Рис. 4. Влияние кислорода на полимеризацию винилцианида в водном растворе (температура 60° С).

1— винилцианида 5,14 г/100 мл, персульфата калия 0,156 г/100 мл
2— „ 4,91 г/100 мл „ „ 0,050 г/100 мл

6. Влияние поверхности. Выяснилось влияние добавок полимера, а также увеличения поверхности стекла (добавлением стеклянного порошка в количестве, отвечающем увеличению поверхности реакционного сосуда примерно в 100 раз). Как видно из рис. 5, в присутствии полимера скорость полимеризации несколько уменьшается. Увеличение поверхности добавлением стекла практически не влияет на скорость полимеризации.

Обсуждение результатов

В начале процесса (при постоянной концентрации персульфата калия) полимеризация протекает приблизительно по 2,5 порядку относительно концентрации мономера (рис. 6). Этот результат, а также зависимость скорости полимеризации от концентрации персульфата калия могут быть объяснены на основе следующей схемы элементарных реакций:

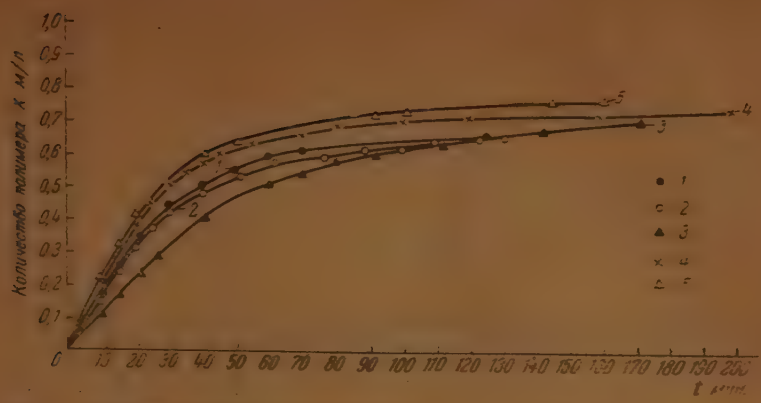


Рис. 5. Влияние добавок полимера и увеличения поверхности на скорость полимеризации

1 — 84 — винилцианида 0,86 м/л персульф. 0,00537 м/л полимера 5,5 г на 100 мл раствора
2 — 124 — „ 0,825 „ „ 0,00579 „ „ 4,9 г 100 „ „
3 — 109 — „ 0,845 „ „ 0,00532 „ „ 4,1 г 100 „ „
4 — 82 — „ 0,868 „ „ 0,00623 „ без полимера
5 — 126 — „ 0,879 „ „ 0,00577 „ с полимером

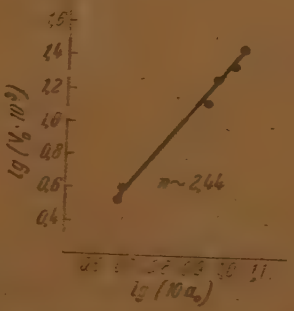


Рис. 6. Зависимость логарифма начальной скорости полимеризации от логарифма начальной концентрации винилцианида

1. Реакция инициирования состоит в образовании комплекса из мономера (M) и персульфата калия (P). Этот комплекс с молекулой мономера образует два радикала (R):

$$M + P \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} MP. \qquad (I)$$

$$MP + M \xrightarrow{k_3} 2R. \qquad (II)$$

В стационарном состоянии при $k_2 \gg k_3[M]$

$$[MP] = \frac{k_1}{k_2}[M][P].$$

скорость инициирования [определяемая реакцией (II)]:

$$W_0 = k_3[MP][M] = \frac{k_1 k_3}{k_2}[M]^2[P].$$

2. Обрыв реакционных цепей происходит: 1) путем рекомбинации растущих цепей и 2) вследствие реакции активных полимеров с инициатором.

В этом случае уравнение, определяющее стационарную концентрацию активного полимера, имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - k_4 n^2 - k_5 n\,[P] = 0. \qquad (1)$$

3. Общая скорость полимеризации (V), в случае длинных цепей равная скорости их роста, выражается соотношением:

$$V = \frac{dx}{dt} = k_p n\,[M].$$

При малых концентрациях персульфата калия преобладает рекомбинационный обрыв. В этом случае $k_4 n \gg k_5\,[P]$ и из уравнения (1) получаем:

$$n = \sqrt{\frac{W_0}{k_4}} \quad \text{и} \quad V = k_p \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}\,[P]}\,[M]^2.$$

Скорость реакции пропорциональна квадратному корню из концентрации персульфата и квадрату концентрации мономера.

При больших концентрациях персульфата преобладает обрыв вследствие реакции растущих цепей с персульфатом калия, $k_5[P] \gg k_4 n$. Тогда:

$$n = \frac{W_0}{k_5\,[P]} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_5}\,[M]^2,$$

$$V = k_p \frac{k_1 k_3}{k_2 k_5}\,[M]^3.$$

Скорость полимеризации не зависит от концентрации персульфата и пропорциональна концентрации мономера в третьей степени.

Эта схема реакции качественно хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами. Количественную проверку предполагается осуществить в дальнейшей работе при более подробном исследовании инициирования полимеризации в растворах и эмульсиях неорганическими перекисными соединениями.

Морган [3], изучавший скорость полимеризации винилцианида в водном растворе в присутствии персульфата калия в связи с действием восстановителей, нашел, что реакция протекает по полуторному порядку относительно концентрации мономера. Действительно, для отдельных опытов удовлетворительно выполняется зависимость скорости полимеризации от концентрации винилцианида в степени 1,5 (также удовлетворительно получается и второй порядок, т. е. зависимость $\frac{1}{(a-x)^{1/2}}$ и $\frac{1}{a-x}$ от времени * выражается прямыми), но константа скорости, вычисляемая из наклона этих прямых, с увеличением концентрации мономера (при постоянной концентрации персульфата) сильно растет.

---

* Интегрирование уравнения скорости реакции:

$$-\frac{d\,(a-x)}{dt} = kC^n (a-x)^{3/2} \quad \text{при } C = C_0 e^{-k't} \text{ (}C\text{-концентрация инициатора)}$$

дает:

$$\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} = \frac{kC_0^n}{nk'}\left(1 - e^{-k'nt}\right). \qquad (2)$$

Если разложить $e^{-k'nt}$ в ряд и воспользоваться первыми двумя членами ряда

Значительно лучше соблюдается постоянство константы скорости при вычислении по уравнению $\frac{1}{(a-x)^{2/3}} - \frac{1}{a^{2/3}} = \frac{kC_0^n}{nk'}(1 - e^{k'nt})$, хотя и в этом случае величина K несколько увеличивается при возрастании концентрации мономера в три раза.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости полимеризации винилцианида в водных растворах от концентрации мономера, инициатора (персульфата калия) и от температуры.

2. Показано, что начальная скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени около 2,5 (при постоянной концентрации инициатора) и линейно зависит от концентрации персульфата в области его концентраций от 10^{-2} до 10^{-3} м/л, но резко снижается при дальнейшем уменьшении концентрации персульфата. В конце полимеризации в растворе остается около 80% персульфата калия.

3. Полученные результаты могут быть истолкованы на основе предположения, что инициирование полимеризации осуществляется путем образования комплекса из молекулы мономера и молекулы инициатора и реакции этого комплекса с молекулой мономера с образованием двух радикалов. Обрыв реакционных цепей происходит вследствие их рекомбинации, а также при реакции активного полимера с персульфатом. В зависимости от концентрации последнего преобладает первый или второй вид обрыва.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория полимеризационных процессов
Москва

Поступила
9.1.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, Журн. общей химии, **16**, 1171, 1946; А. И. Юрженко и С. М. Минц, ДАН СССР, **47**, 106, 1945; **55**, 339, 1947; А. Юрженко и М. Колечкова, там же, **47**, 354, 1945; H. Fikentscher, Angew. Chem., **51**, 433, 1938; C. F. Fryling a. E. W. Harrington, Ind. Eng. Chem., **36**, 114, 1944; C. C. Price a. C. E. Adams, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1672, 1945; W. D. Harkins, J. chem. Phys., **14**, 47, 1946; J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428, 1947; W. D. Harkins a. R. S. Stearns, Journ. Chem. Phys., **14**, 214, 215, 1945; W. P. Hohenstein a. H. Mark, Journ Chem. Phys., **14**, 214, 215, 1946; W. P. Hohenstein a. H. Mark, J. Polymer Science, **1**, 127, 549, 1946; J. H. Baxendale, M. G. Evans a. J. K. Kilham, J. Polymer Science, **1**, 466, 1946.
2. A. Schwicker, Z. analyt. Chem., **74**, 433, 1928.
3. L. B. Morgan, Trans. Faraday Soc., **42**, 169, 1946.

так как k' мало), получим:

$$\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} = kC_0^n t, \qquad (3)$$

т. е. в данном опыте скорость полимеризации не зависит от концентрации персульфата, так как последняя мало изменяется в процессе полимеризации. Расчет результатов по уравнениям (2) и (3) подтверждает допустимость такого приближения.

Аналогично для зависимости скорости от $(a-x)^2$:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kC^n t.$$

О МЕХАНИЗМЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕЛЕНА В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

С. С. Уразовский, Л. С. Палатник и Б. Д. Луфт

Исследованию превращений стеклообразного селена в гексагональную форму под действием азотсодержащих органических соединений при комнатных температурах посвящено несколько работ [1, 2, 3]. Однако механизм этого явления еще никем не рассматривался.

Следует различать две стадии процесса металлизации стеклообразного селена под влиянием указанных веществ:

1. Адсорбцию молекул металлизирующей среды поверхностью стеклообразного селена, дальнейшее образование на ней кристаллических зародышей и кристаллизацию селена на очень малую глубину от поверхности образца, определяемую сферой действия адсорбционных сил.

2. Проникновение агента, вызывающего кристаллизацию, в глубь образца.

Относительно первой стадии можно предположить, что металлизирующее действие указанных веществ на стеклообразный селен в месте их контакта связано с увеличением плотности свободных электронов, например, за счет непарных электронов азота, изменяющих тип химической связи в стеклообразном селене. Металлизирующее действие может быть еще связано с местным перегревом благодаря выделению теплоты адсорбции. Оба явления могут вызывать перераспределение атомов на поверхности стеклообразного селена с образованием кристаллических зародышей. К сожалению, в настоящее время не представляется возможным установить истинный механизм явлений, относящихся к первой стадии, ввиду чрезвычайно больших трудностей, возникающих в эксперименте и в теории.

Относительно второй стадии процесса металлизации можно сделать более определенные выводы, так как их сравнительно легко подвергнуть экспериментальной проверке. Этому и посвящена настоящая работа.

Возникновение центров кристаллизации на поверхности стекловидного селена еще недостаточно для развития процесса превращения на значительную глубину от этой поверхности ввиду ничтожной скорости кристаллизации стекол при низких температурах. Между тем опыт показывает, что в присутствии аминов или других азотсодержащих органических оснований процесс превращения идет сравнительно быстро. Так, например, стеклянные палочки селена диаметром 1—2 мм закристаллизовываются в некоторых ароматических аминах в течение нескольких часов, а в диэтиламине даже за несколько десятков минут.

В настоящей работе исследования проводились на цилиндрических палочках стеклообразного селена длиной до 20 мм, диаметром приблизительно 1,5 мм и больше, полученных путем засасывания жидкого очищенного селена при температуре 450° в стеклянные капилляры и быстрого охлаждения в жидком азоте.

Металлизация производилась путем погружения указанных палочек стеклообразного селена на различное время (от нескольких минут до нескольких часов) в анилин, пиперидин, пиридин, хинолин и диэтиламин. После извлечения образцов из металлизирующей среды они промывались в бензоле и просушивались в вакууме.

Процессы превращения стеклообразного селена в кристаллическую форму исследовались методами рентгено-структурного и микроскопического анализа. Кроме того, производились измерения электросопротивления и удельного веса стеклообразных и закристаллизованных образцов, определялся привес образцов после их пребывания в металлизирующих средах и после просушки и другие исследования.

Удельные веса определялись нами на порошках селена, просеянных через сито в 800 отверстий на 1 см², в химически чистом криоскопическом бензоле по методике, описанной Кройтом [4], и оказались равными: 4,29 — для стеклообразного селена, 4,62 — для образца закристаллизованного путем отжига стекла при температуре 140° (по Кройту $\rho = 4{,}622$), $\sim 4{,}65$ — для образцов, закристаллизованных в различных аминах комнатной температуре.

Удельное сопротивление измерялось обычным методом, применяемым для полупроводников и изоляторов, с помощью источника постоянного тока, балластного сопротивления и зеркального гальванометра, установленного на кварцевых подвесках и заземленного для исключения влияния внешних токов.

Испытуемый образец зажимался через платиновые вкладыши, облегавшие два участка его боковой поверхности, в специальное приспособление, представлявшее собой две серебряных подставки с платиновыми винтами.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ образца	Условия кристаллизации стеклообразного селена	Удельное сопротивление в омах
1	Медленная кристаллизация при температуре 140°С	$2 \cdot 10^8$
2	Быстрая кристаллизация при 200°С	$5 \cdot 10^5$
3	В хинолине (прессованный порошок)	$7 \cdot 10^9$
4	В хинолине (образец в палочке)	$6 \cdot 10^9$
5	В анилине » »	$7 \cdot 10^9$
6	В пиридине » »	$6 \cdot 10^9$
7	В пиперидине » »	10^8

При измерении удельного сопротивления образцов, металлизированных в диэтиламине, поверхностная проводимость оказалась настолько малой, что гальванометр не обнаружил тока в цепи (т. е. сопротивление превышало 10^{10} ом). Проводимость этих образцов была обнаружена лишь при контактировании испытуемых палочек на их торцах. Удельное сопротивление оказалось равным приблизительно $4 \cdot 10^6$ ом.

Рентгенографический анализ проводился на палочках стеклообразного и металлизированного селена. Для сравнения снимались также рентгенограммы селена, закристаллизованного путем длительной выдержки стекла при температуре 140°. Дебаеграммы снимались в лучах меди, кобальта, железа и хрома, причем пленки вводились в дебаевские камеры по способу Штрауманиса и Невиньша [5]. На рентгенограммах стеклообразного селена наблюдалась только вуаль при отсутствии дебаевских линий.

Как видно из рентгенограммы (рис. 1 и 2), стеклообразный селен после действия на него вышеуказанных аминов переходит в гексагональную форму. Различий в параметрах кристаллической решетки селена между всеми исследованными образцами нам обнаружить не удалось. Кроме того, надо отметить следующее:

1. На всех рентгенограммах присутствуют только интерференционные линии гексагонального селена.

2. Интенсивность линий от одних и тех же кристаллических плоскостей на рентгенограммах всех образцов приблизительно одинаковая при очень слабой вуали.

Таким образом, в пределах чувствительности применявшегося метода можно считать, что стеклообразный селен при действии вышеуказанных аминов подвергается полной кристаллизации в гексагональную форму.

Металлографическое исследование заключалось в измерении толщины закристаллизованного слоя на торцевых микрошлифах или изломах тех же цилиндрических селеновых палочек под небольшими увеличениями (в 60 и 30 раз) в металл-микроскопе.

Ввиду их значительной хрупкости селеновые палочки при изготовлении микрошлифов зажимались в струбцинки. Шлифовка образцов производилась вручную (чтобы не происходило нагревания) на нулевых номерах наждачной бумаги, а полировка на сукне, натертом цинковой пастой. Травителем служил сероуглерод, который растворяет стеклообразный селен и не растворяет гексагональный селен. В связи с этим первый под микроскопом выглядит темным, а второй — светлым и блестящим, причем границы между ними выявляются достаточно резко (рис. 3).

Гексагональный селен, полученный из стеклообразного, нагреванием при 140°, отличается от других образцов кристаллизацией в нем крупных сферолитов (что типично для стекол). Образцы, подвергавшиеся действию аминов, закристаллизовывались в виде полиэдров различной формы (рис. 4). Трещинами в заметаллизированных под действием аминов образцах можно объяснить механизм распространения процесса кристаллизации в глубь стеклянных селеновых палочек, а также различие в физических свойствах в разных образцах.

Как уже сообщалось, процесс кристаллизации селена сопровождается поглощением металлизирующей жидкости. Например, при действии хинолина привес образца достигает $\sim$ 1,5% от первоначального его веса. Нами наблюдалось, что когда прекращается действие жидкости, то прекращается и кристаллизация. Микроснимок стеклянных селеновых палочек, подвергшихся такой частичной кристаллизации, представлен на рис. 3.

Как видно из этого рисунка, закристаллизованный по периферии образца слой в сечении, перпендикулярном к оси цилиндрической палочки селена, имеет форму довольно правильного кольца. Толщина этого слоя, а также привес образца увеличиваются вместе с временем выдержки его в металлизирующей среде, вплоть до полной кристаллизации всего образца насквозь. Отметим, что при отсутствии превращения привес не наблюдается, сколько бы образец ни находился в металлизирующей среде.

Нами производилась десорбция порошкообразного «хинолинового» образца путем многократной экстракции хинолина бензолом на холоду и при кипячении и сушки под вакуумом ($\sim$2 мм ртутного столба) до постоянного веса. В этих условиях удаляется не более $\sim$2/3 поглощенного хинолина (окончательный привес после десорбции составлял $\sim$0,6%). Соответствующий остаток, очевидно, связан очень прочно с селеном адсорбционными поверхностными силами.

В пользу последнего утверждения служат рентгенографические данные: как видно из предыдущего, мы не обнаружили ни каких-либо химических соединений селена, ни твердых растворов. Кроме того, при комнатных температурах скорость диффузии элементов, входящих в состав исследованных аминов (в случае их распада), в селене вообще ничтожно мала. Поэтому нельзя предположить, что процесс превращения в стеклообразном селене проникает на большую глубину образца под влиянием диффузии этих элементов.

Таким образом, молекулы или атомы металлизирующей среды удерживаются в селеновых образцах капиллярными и адсорбционными поверх-

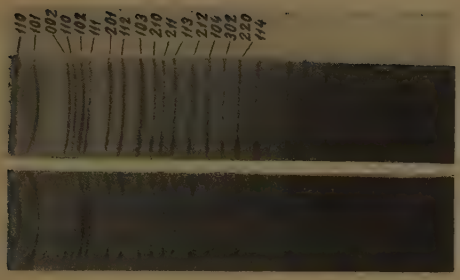


Рис. 1

Рис 2

Рис. 1. Рентгенограмма гексагонального селена, полученного путем отжига стеклообразной цилиндрической палочки селена при температуре 140° С. Излучение меди.

Рис. 2. То же путем металлизации в хиполине — при температуре 25°.

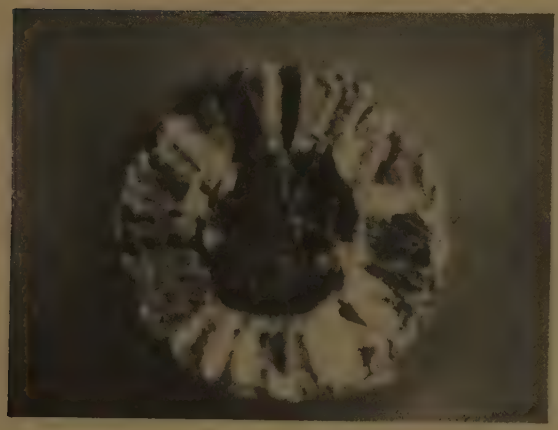


Рис 3

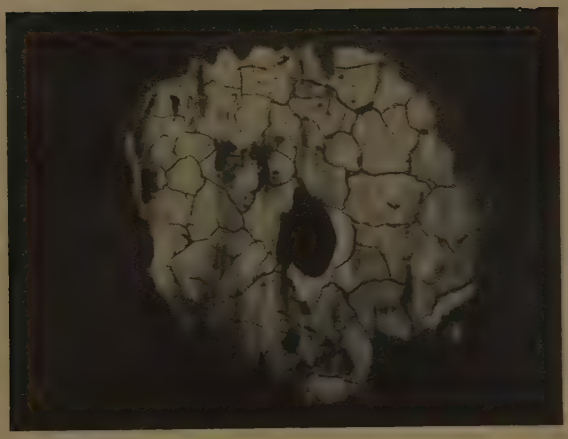


Рис. 4

Рис. 5

ностными силами. Ввиду значительного привеса образцов после металлизации в аминах следует сделать вывод, что внутри селенового образца существует довольно сильно развитая поверхность, которая обусловлена наличием большого количества трещинок, обнаруженных нами при микроанализе.

При микроисследовании образца, частично закристаллизованного в диэтиламине, мы обнаружили две зоны кристаллизации селена, которые хорошо видны на рис. 5. В этом образце средняя зона представляет собой мелкие сросшиеся сферолиты (серого цвета), наружная зона состоит из довольно равномерного кольца с плотной столбчатой структурой (белого цвета).

Рентгенографическое исследование указанной средней зоны показало, что дебаевские линии хорошо укладываются в решетку гексагонального селена. Несколько большее, чем на предыдущих рентгенограммах, расширение линий в области средних и больших брэгговских углов ϑ и усиленная вуаль указывают на то, что кристаллики гексагонального селена более напряжены или дисперсны и кристаллизация в этой зоне менее полная, чем в наружной зоне.

Отсюда можно заключить, что в «диэтиламиновых» образцах происходит рекристаллизация, фронт которой несколько отстает от передней зоны «первичной» кристаллизации. Возможно, что и в других образцах, где процесс металлизации более медленный (в хинолине, анилине и т. п.), последний также состоит из таких же двух стадий, как и в диэтиламиновом образце, но мы этого не смогли обнаружить из-за относительно быстрого перемещения границы зон рекристаллизации.

Рассмотрим вопрос о причине образования микротрещин в селеновых палочках. Для этого существуют две возможности: либо они образуются в процессе закалки селена, либо в процессе металлизации стеклообразного селена.

Так как при микроанализе стеклообразного селена трещины не были обнаружены, то следовательно, они возникают при самом процессе кристаллизации. Ввиду большого различия в плотности селена гексагонального ($\rho \approx 4{,}6$) и стеклообразного ($\rho \approx 4{,}3$) кристаллизация последнего на поверхности цилиндрического образца, благодаря контакту стеклообразного селена с металлизирующей средой, вызывает появление внутренних напряжений. Наибольшая концентрация этих напряжений достигается на границе (имеющей форму, близкую к цилиндрической поверхности, что следует из соображений симметрии процесса металлизации цилиндрического образца), разделяющей непревращенную массу стеклообразного селена от тонкого кольцевого наружного слоя, где кристаллизация уже началась. При этом в кристаллической корке возникают растягивающие напряжения, а в стекле — сжимающие напряжения, т. е. кристаллическая корка сжимает стекловидную сердцевину образца.

Указанные внутренние напряжения и вызывают появление микротрещин, обусловливающих дальнейшее продвижение металлизирующей среды в глубь образца — ввиду капиллярного эффекта и адсорбции на вновь образуемых поверхностях. Адсорбция молекул металлизирующей среды вызывает дальнейший процесс кристаллизации стеклообразного селена на этих новых поверхностях, затем через некоторый промежуток времени образуются новые микротрещины, через которые происходит дальнейшее проникновение металлизирующей среды в глубь образца, и т. д. Таким образом, с течением времени процесс металлизации распространяется симметрично и приблизительно равномерно от периферии к центру цилиндрического образца. Ввиду того, что трещины возникают не мгновенно, а лишь после того, как концентрация напряжений достигает значений, достаточных для механического разрушения, процесс металлизации прекращается практически сразу вслед за прекращением контакта образца с металлизирующей средой (проникающей под влиянием атмосферного давления в щели, образуемые в момент появления трещин).

Этот механизм объясняет и другие наблюдавшиеся нами явления. Процесс рекристаллизации, обнаруженный нами на «диэтиламиновых» образцах, происходит по следующей причине. Так как возникающие внутренние напряжения неоднородны по величине, то в местах, где их концентрация превосходит предельные значения, образуются микротрещины. Однако после образования этих трещин неоднородное напряженное состояние полностью не исчезает, а снова развивается по мере увеличения толщины наружного кристаллического слоя (аналогично росту внутренних напряжений в электролитических покрытиях с увеличением толщины слоя). Поэтому, начиная с некоторого времени, когда закристаллизованная корка достигает определенной толщины, возникают центры рекристаллизации. В силу вышеуказанных условий симметрии при процессе металлизации фронт рекристаллизации, поверхность которого также близка к цилиндрической, распространяется от периферии к центру с бо́льшим или меньшим сохранением максимальной симметрии. При этом передняя зона кристаллизации «поедается» набегающим фронтом зоны рекристаллизации.

Интересно, что процесс рекристализации развивается более резкими скачками, чем процесс «первичной» кристаллизации, что обусловливает иногда наличие на торцевых изломах цилиндрических селеновых палочек искривленных кольцевых зон рекристаллизации.

При указанном характере внутренних напряжений кристаллическая корка плотно обжимает стеклообразную сердцевину образца. Этим и объясняется, почему они трудно отделяются друг от друга.

Наконец, вышеупомянутыми микротрещинами можно объяснить различие в значениях электросопротивления в селеновых образцах, заметаллизированных разными методами. При этом, как видно из предыдущих данных, на измерениях сказывается форма расположения трещин. Так, например, в образце, закристаллизованном в диэтиламине, трещины расположены так, что при двух способах измерений (см. выше) мы получили резко различные результаты.

Выводы

1. Методами рентгенографического, микроскопического и других видов анализа исследовался процесс распространения кристаллизации в глубь стеклянных селеновых палочек под действием контакта их с различными аминами при комнатной температуре.

2. Установлено, что причиной аксиально-симметричной кристаллизации стеклообразного селена в глубь цилиндрического образца является образование в нем многочисленных микротрещин (появляющихся под влиянием внутренних напряжений вследствие изменения плотности в процессе превращения), через которые проникает и производит дальнейшее действие металлизирующая среда.

3. Обнаружен процесс рекристаллизации в «диэтиламиновых» образцах.

4. Объяснен ряд явлений, наблюдаемых при вышеуказанных превращениях в селеновых палочках и обусловленных микротрещинками, возникающими в процессе кристаллизации.

Государственный университет,
Химико-технологический институт
Харьков

Поступила
26. XI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Saunders, Journ Phys. Chem., 4, 423, 1900.
2. С. Уразовский и И. Бурмистров, Труды ВХА, вып. III, 63, 1940.
3. С. Уразовский и Б. Луфт, Журн. физ. хим. (в печати).
4. H. Kruyt, Zschr. anorg. Chem., 64, 304, 1909.
5. Straumanis u. Jevinš, Zschr. Physik., 98, 461, 1936.

ТОЛЩИНА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СЛОЕВ РОСТА НА ГРАНИ КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ МИКРОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская

Рост кристаллов при электрокристаллизации характеризуется слоеобразным отложением вещества на гранях — явлением, описанным до сих пор только с качественной стороны. Вместе с тем вопрос о толщинах элементарных слоев роста, варьирующих в различных условиях, и о структуре «фронта роста» слоя является одним из узловых моментов как при разработке количественной теории электрокристаллизации [1], так и в познании законов изменения формы кристаллов и возникающих из них поликристаллических образований.

Отсутствие данных непосредственного измерения толщин элементарных слоев роста привело нас к необходимости осуществить такие измерения. При этом пришлось отказаться от применения простых микроскопических наблюдений *, на основе которых некоторыми авторами [2] давалась примерная оценка толщин слоев в 1000 Å. Недостаточность их вытекает из того, что фиксируемый под микроскопом край слоя проявляется в виде темной или светлой полосы, видимая ширина которой — при одинаковой толщине слоя — может изменяться в зависимости от наклона уступа и от угла падения, освещающего кристалл света, сказывающихся на длине тени. Удобным оказалось использование микроинтерферометрического метода, являющегося достаточно точным и при изучении таких малых объектов, которые рассматриваются в нашей работе. Полученный с помощью этого метода материал позволяет впервые осуществить экспериментальную оценку толщины элементарных слоев роста. Наряду с этим обнаружились существенные детали строения растущих граней кристалла.

В настоящей работе исследованию подвергались элементарные слои роста на гранях микрокристалла серебра, выращенного на платиновом катоде при электролизе 3 *N* раствора $AgNO_3$ при постепенно возрастающей силе тока до $1 \cdot 10^{-4}$ А.

Исходная поверхность катода, вставляемого с помощью стеклянного шлифа в нижнюю часть сосудика для электролиза, являлась торцом платиновой проволоки, впаянной в указанный шлиф. В электролитической ячейке поверхность катода помещалась в горизонтальном положении так, чтобы было удобно наблюдать ее под микроскопом. Выращивание кристалла производилось при постоянном наблюдении картины роста; электролиз прерывался в тот момент, когда «фронт роста» наблюдаемого слоя на исследуемой грани находился приблизительно в ее середине. Размер кристаллов обычно достигал 0,1—0,15 мм. Вынутый из электролитической ячейки шлиф с кристаллом на его торце промывался, высушивался и укреплялся в центре столика Федорова. Этот столик помещался под микроскопом, снабженным микроинтерферометром Линника. Вращением столика исследуемая грань приводилась в горизонтальное положение (перпендикулярное оси микроскопа).

В соответствии с принципом действия прибора Линника [3], в котором осуществляется оптическое совмещение плоскостей зеркала интерферометра и грани кристалла, образующих клин с воздушной прослойкой, в поле микроскопа наблюдалась единичная грань микрокристалла и покрывающая ее система интерференционных линий, соединяющих места равной толщины клина. Появление интерференционной картины на грани обеспечивается весьма малым углом клина, в наших опытах колебавшимся

* Использование для этих целей двойного микроскопа Линника-Шмальца не приводит к достаточному повышению чувствительности измерений.

от 1 до 3°. В тех местах грани, где находится уступ, происходит смещение интерференционных линий вдоль уступа на расстояния, определяемые высотой уступа, т. е. толщиной элементарного слоя. Вычисление толщины слоя осуществлялось по формуле

$$d = \Delta n \frac{\lambda}{2},$$

где d — высота уступа (толщина слоя), Δn — число интерференционных полос, на которое произошло их смещение при переходе через уступ, λ — длина волны монохроматического излучения, используемого при измерениях. Обычно использовалось излучение кварцевой ртутной лампы низкого давления с зеленым ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$) или лампы накаливания с желтым ($\lambda = 0{,}570\ \mu$) фильтром. Возможность использования приведенной формулы предполагает нормальное падение светового луча на грань ($\cos\theta \approx 1$).

Угол между гранями вычислялся по данным измерения угла между направлениями интерференционных линий на гранях и угла наклона соответствующего ребра к плоскости зеркальца (горизонтальной), вычисляемой для данной длины волны (λ) по частоте линий вдоль ребра.

Кривизна поверхности в отдельных местах оценивалась сопоставлением интерференционных картин, полученных при различных взаимных положениях грани и зеркальца; радиус кривизны вычислялся для соответствующего вертикального сечения из отклонений интерференционных линий от прямолинейного хода или, в случае цилиндрических поверхностей с образующей параллельной интерференционным линиям, по углам наклона грани в отдельных точках к плоскости зеркальца, вычисляемым из частоты линий в этих точках.

Погрешность в вычислениях при использовании нашей методики * колебалась в пределах от 6 до 10% в зависимости от абсолютного значения и характера определяемой величины.

В указанных выше условиях был выращен ряд кристаллов серебра. Для различных их граней, содержавших незаконченные слои роста, получались микроинтерференционные картины, которые фотографически фиксировались. Типичная интерференционная картина дана на рис. 1. Она соответствует случаю кристалла размером около 100 μ в поперечнике. На грани находятся три незавершенных слоя роста, накладывающихся друг на друга. В процессе роста они распространялись слева направо, из чего следует, что поверхность левой части грани расположена выше поверхности правой. Рис. 2 дает приближенную картину рельефа грани по сечению, показанному пунктирной линией CD. Однако по другим сечениям рельеф грани оказывается иным; высота каждого слоя роста по его фронту изменяется от одного края грани к другому. Табл. 1 дает представление об имеющихся здесь соотношениях. В ней приведены данные измерений для трех наблюденных на грани уступов в нескольких точках каждого из них.

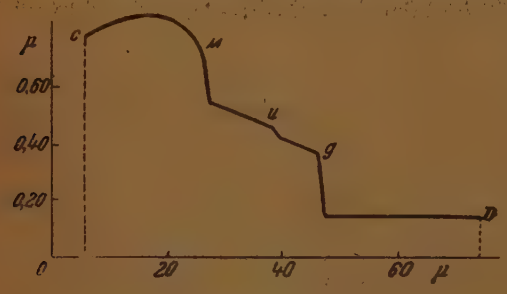


Рис. 2. Схематический рельеф поверхности грани, представленный на рис. 1, вдоль линии CD

Как видно из табл. 1, высота фронта роста около одного края грани может быть в десять раз больше, чем возле другого.

Более детальное рассмотрение относительного положения интерференционных полос указывает и на другие сложности в строении поверхности растущей грани. На правой (завершенной) части грани обнаруживается

* Как отмечается в работах Толанского [4], чувствительность измерений может быть увеличена при использовании метода интерференции многократно отраженных лучей.

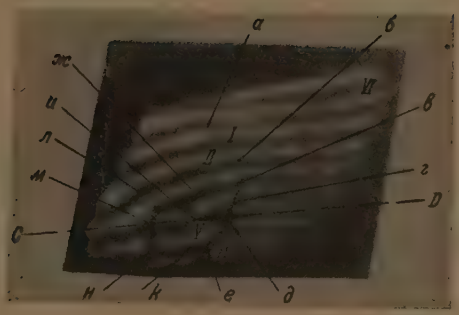


Рис. 1. Интерференционная картина на грани кристалла серебра. Длина ребер грани 60 и 39 μ. Зеленый фильтр λ=0,546 μ.

Рис. 3. Интерференционная картина на грани кристалла серебра. Длина ребер 110 и 120 μ. Желтый фильтр λ=0,570 μ.

Таблица 1

№ уступа	Точка вдоль уступа	Смещение интерференционных полос Δn	Высота уступа d в μ	№ уступа	Точка вдоль уступа	Смещение интерференционных полос Δn	Высота уступа d в μ
1	а	0,1	0,027	2	ж	0,1	0,027
	б	0,1	0,027		и	0,1	0,027
	в	0,2	0,055		к	0,1	0,027
	г	0,5	0,14	3	л	0,2	0,055
	д	0,8	0,22		м	0,6	0,16
	е	2,0	0,55		н	1,0	0,27

Излучение $\lambda = 0{,}546$ μ.

постепенное сгущение полос книзу, что свидетельствует об искривлении поверхности грани по поверхности цилиндра с радиусом кривизны, приближающимся к величине $\rho = 4$ мм.

Кроме того, различный ход интерференционных полос на участках *I*, *II*, *III*, *IV*, *V* и *VI* грани указывает на их взаимный наклон и позволяет вычислить соответствующие углы (между нормалями к грани). Вогнутости характеризовались углами: $\alpha_{I/II} = 3°05'$, $\alpha_{II/III} = 1°23'$, $\alpha_{IV/V} = 3°58'$ (вверху), $\alpha_{IV/V} = 3°20'$ (внизу); выпуклость — $\alpha_{I/VI} = 0°33'$.

В других случаях (рис. 3) также можно установить на поверхности растущей грани присутствие вицинальных образований, наклоненных друг к другу под углом, близким к 2—3°. Учитывая направление распространения слоев роста (на рис. 3 слева направо), приходим к заключению, что вицинальные поверхности на грани образуют двугранный вогнутый угол $\alpha = 178°28'$ с ребром вдоль линии *АБ*. Из рис. 3 видно, что расстояние между интерференционными полосами постепенно увеличивается при переходе от одного их конца к другому. Отсюда можно, например, установить, что II поверхность распространяющегося по грани слоя и отделенная от него фронтом роста часть основной грани ($\rho = 0{,}3$ мм) оказываются искривленными, причем обе эти поверхности выпуклые. Высота уступа возле фронта роста и в этом случае оказывается изменяющейся по его длине, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Точка вдоль уступа	Смещение интерференционных полос Δn	Высота уступа в μ
а	0,6	0,17
б	0,5	0,14
в	0,3	0,085
г	0,2	0,057

Излучение $\lambda = 0{,}570$ μ.

Наблюдение малых кристаллов в начальной стадии их роста показывает, в согласии с более ранними исследованиями, что в строении фронта роста и граней не имеется описанных выше усложнений, сопровождающих развитие более крупных кристаллов.

Имеющийся материал позволяет впервые количественно определить толщину слоев роста и сделать заключение о значительно более сложном строении растущей грани, чем это следовало из общих представлений о поверхности идеального кристалла и более ранних микроскопических наблюдений.

В соответствии с кристаллохимической теорией реального роста кристаллов при электролизе, развитой одним из авторов настоящей статьи совместно с П. Д. Данковым [1], обнаруженные нами явления возникновения на грани вицинальных поверхностей, искривления отдельных частей растущих граней, отсутствия параллельности между поверхностями накладывающихся друг на друга отдельных слоев роста и неравномер-

ности их толщины, могут найти себе объяснение в особенностях распределения возле грани конвекционных и тангенциальных диффузионных потоков, обеспечивающих питание фронта роста кристаллизующимся материалом — ионами металла. Подобно тому как основная закономерность роста граней — периодичность отложения слоев — нашла себе объяснение в периодических колебаниях концентрации ионов металла, вызываемых локализованным (возле узкого фронта роста) их потреблением и следующим за этим постепенным восстановлением концентрации, обнаруженные в настоящем исследовании отклонения в строении растущих граней и фронта роста слоя от идеальных форм, повидимому, связаны с искажением диффузионного поля, которое вызывается естественными конвекционными потоками. Возможность влияния конвекционных потоков на характер развития грани и форму «фронта роста» предусматривается теорией электрокристаллизации, развиваемой в нашей лаборатории. Прямые указания на связь между строением растущей грани (в частности и фронта роста слоя) и условиями движения раствора электролита возле нее были получены в опытах одного из авторов в 1937 г. [5].

Сопоставление установленных в настоящем исследовании особенностей в строении граней больших кристаллов, обычно многогранно и неправильно оформленных, с наблюдениями правильного слоеобразования при росте граней малых кристаллов, часто обладающих простыми формами куба, октаэдра или их несложными комбинациями, указывает, что существенным элементом в механизме преобразования формы кристалла, при росте его, из простой в сложную являются именно эти элементарные слои роста. Следствием искажения формы элементарного слоя и возникающей кривизны или вициального распадения грани является изменение естественных конвекционных потоков, усиливающих и ускоряющих начавшееся искажение формы растущего кристалла.

Новый материал настоящего исследования, находя себе объяснение в результатах отмеченного более раннего эксперимента по влиянию искусственной конвекции, в свою очередь может послужить для обнаружения и исследования естественных конвекционных явлений, обуславливающих искажения поверхности грани и фронта роста. Однако сложность найденных нами форм роста и весьма большие трудности в определении условий естественной конвекции, зависящей в основном от обеднения раствора в отношении металлических ионов (изменение плотности раствора у фронта роста), не позволяют в настоящее время провести достаточно полный анализ этого вопроса. Дальнейшее применение и развитие методики измерения толщины слоев роста в зависимости от различных внешних условий электрокристаллизации обещают большие возможности при дальнейшей разработке ее теории.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры поверхностных слоев
Москва

Поступила
27.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и П. Д. Данков., ДАН СССР, т. XLVIII, № 1, стр. 15, 1945.
2. Hoekstra, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, No. 3, 339, 1931 и др.
3. Линник, ДАН СССР, № 1, 18, 1933.
4. Tolansky, Proc. Roy. Soc., 184, 41, 51, 1945 и др.
5. К. М. Горбунова, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, стр. 142, 1943.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ ПЛЕНКИ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

А. В. Киселев и Н. Н. Микос

I. О ДОПУЩЕНИЯХ, ЛЕЖАЩИХ В ОСНОВЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

За последнее время было предложено несколько методов определения удельных поверхностей адсорбентов и катализаторов, основанных на обработке экспериментальных изотерм адсорбции паров*. Они подразделяются на методы определения поверхности самого адсорбента s и на методы определения поверхности образовавшейся на адсорбенте адсорбционной пленки s'. В настоящей работе проведена обработка этими методами опубликованных в литературе полных адсорбционно-десорбционных изотерм для паров на адсорбентах различной структуры.

К первой группе методов относится метод Брунауера, Эмметта и Теллера [2, 3, 4]. Эти авторы оценивают величины «емкости» мономолекулярного слоя x_m, исходя из представлений о полимолекулярной адсорбции пара. В эмпирическом варианте метода они определяют на изотерме адсорбции пара величину x_m по точке перехода от начальной крутой части S-образной изотермы адсорбции к средней, приблизительно линейной ее части («точка B»). Для получения величины s найденную из изотермы величину x_m умножают на величину площади, занимаемой молекулой в конденсированном слое ω_0:

$$s = x_m N \omega_0, \tag{1}$$

где N — число Авогадро, если x_m выражено в молях на г.

Во втором варианте метода авторы исходят из развитой ими теории полимолекулярной адсорбции, которая приводит к уравнению изотермы вида:

$$\frac{h}{x(1-h)} = \frac{1}{Cx_m} + \frac{C-1}{Cx_m} \cdot h, \tag{2}$$

где h — относительное давление пара, x — адсорбированное количество, x_m и C константы, причем x_m есть емкость мономолекулярного слоя, а константа C связана с теплотой адсорбции и температурой. Если представить изотерму адсорбции в координатах $\frac{h}{x(1-h)}$ и h, то можно определить x_m и C.

В основе этой теории лежат допущения о постоянстве молярной теплоты адсорбции в первом слое и о равенстве теплоты адсорбции теплоте конденсации в последующих слоях. Случаи двумерных фазовых превращений эта теория во внимание не принимает [5]. Эти допущения, строго говоря, не оправдываются, так что уравнение (2) часто является лишь удобной интерполяционной формулой. Оно мало чувствительно даже к резкому изменению энергетической неоднородности поверхности, что должно было бы сказаться в связи с первым допущением. Недавно Биб, Биско, Смит и Уендель [6] исследовали изотермы адсорбции и теплоту адсорбции паров азота, кислорода и аргона на образцах сажи как с резко энергетически неоднородной поверхностью, так и с поверхностью однородной. Уравнение (2) оказалось применимым в обоих случаях. Поэтому точная интерпретация величины x_m, получаемой из (2), как емкости мономолекулярного слоя, встречает некоторые затруднения.

Помимо этих затруднений, выбор значения ω_0 (т. е. площади, занимаемой молекулой в конденсированном слое), нужного для расчета s по (1), также представляет существенные затруднения. Вследствие заметной сжимаемости конденсированного мономолекулярного слоя, хорошо изученной для нерастворимых пленок на воде, вели-

* Подробный обзор новых методов определения удельных поверхностей был дан одним из авторов в 1945 г. [1].

чина ω не является постоянной, но зависит от величины поверхностного давления пленки π, а следовательно, и от h. Все это приводит к тому, что точность оценки s этим методом не превышает 10 — 20%.

К этой же группе методов относится метод Грегга [7, 8], основанный на определении из изотермы адсорбции пара поверхностного давления адсорбционной пленки π и на применении к ней уравнения состояния типа

$$\pi(\omega - \omega_0) = kT, \tag{3}$$

где ω — площадь, приходящаяся на молекулу в пленке. Величину s можно определить, разделив ω_0 на наклон линейного участка кривой, выражающей зависимость $\pi\omega$ от πs. Оба последних произведения можно вычислить из опытной изотермы. Этот метод, по-видимому, имеет ограниченное применение и позволяет определить лишь порядок величины поверхности.

На исследовании свойств адсорбционных пленок основан также относительный метод определения s, частным случаем которого является метод Гаркинса и Юра [9, 10]. Если уравнение состояния пленки

$$\pi = f(\omega) = f\left(\frac{s}{x}\right), \tag{4}$$

где x — адсорбция на 1 г адсорбента, подставить в уравнение Гиббса и проинтегрировать, то получается уравнение изотермы адсорбции, содержащее величину удельной поверхности s:

$$\ln p = \frac{1}{RT}\int \frac{s}{x}\, df\left(\frac{s}{x}\right) + B, \tag{5}$$

где B — константа интегрирования. Таким образом, в одну из констант уравнения изотермы адсорбции входит величина s.

Гаркинс и Юра, допуская, что конденсированные пленки, образовавшиеся при адсорбции паров, аналогичны по свойствам нерастворимым пленкам на воде, приняли следующий вид уравнения состояния:

$$\pi = f\left(\frac{s}{x}\right) = b - a\omega = b - a\,\frac{s}{x}, \tag{6}$$

где b и a константы. Этому виду функции f соответствует уравнение изотермы

$$\log h = B - Ax^{-2}, \tag{7}$$

где $h = \frac{p}{p_s}$ относительное давление пара, B — константа интегрирования, а A — константа, пропорциональная s^2. Величину коэффициента пропорциональности эти авторы находят из изотерм адсорбции на непористых порошках с известной поверхностью (определенной независимым «абсолютным» методом). В действительности, в особенности на неоднородных поверхностях, свойства адсорбционных пленок не отвечают простому уравнению состояния (6). Кроме того, вряд ли можно согласиться с тем, что коэффициент пропорциональности не зависит от природы поверхности твердого тела, а независимое определение его для каждого типа адсорбентов представляет существенные трудности и еще не сделано. Отметим также, что неоднородность поверхности адсорбента и здесь может сильно исказить результаты определения s, так что метод Гаркинса и Юра — также является лишь приближенным.

Таким образом, изотермы адсорбции паров низкомолекулярных веществ позволяют оценить удельную поверхность адсорбентов s независимыми методами с точностью около 10—20%. Понятно, что в случае паров более высокомолекулярных веществ начнут сказываться затруднения, связанные с относительной доступностью адсорбционного пространства. Надо подчеркнуть в связи с этим, что указанной точности можно достичь только в случае сравнительно крупнопористых адсорбентов, для которых не происходит сразу плотного заполнения пор даже маленькими молекулами типа N_2, CH_3OH и т. п. Определение удельной поверхности ультрапористых адсорбентов с этой точки зрения невозможно, да и самое понятие поверхности здесь становится в зависимость от размеров молекул.

К другой группе относятся методы определения величины поверхности адсорбционной пленки s' из представлений теории капиллярной конденсации. Сюда относится приближенный метод Дубинина [11], основанный на смещении структурных кривых при переходе от одного адсорбируемого пара к другому, методы Кистлера, Фишера и Фримена [12] и Гарвея [13] и метод, основанный на общей термодинамической теории капиллярной конденсации, предложенной одним из авторов [1, 14].

Капиллярная конденсация описывается обычно уравнением Томсона, применяемым для круглых цилиндрических капилляров. В действительности структура пор адсорбентов весьма сложна и не отвечает представлению о таких капиллярах. Кист-

лер, Фишер и Фримен в 1943 г. сделали важную попытку обобщить представление о капиллярной конденсации паров на поры любой формы с помощью уравнения Больцмана и получили формулу для определения поверхности адсорбционной пленки s', на которой начинается капиллярная конденсация.

При определении величины s' эти авторы сделали допущение, что до начала капиллярной конденсации происходит завершение образования мономолекулярной пленки в соответствии с простым уравнением Лэнгмюра, причем поверхность этой мономолекулярной пленки s' принималась равной поверхности самого адсорбента s.

С этим связан недостаток их метода определения поверхности, так как допущение о начале капиллярной конденсации, происходящем обязательно на поверхности мономолекулярного слоя, игнорирует возможную полимолекулярную адсорбцию паров, а подчинение первоначального адсорбционного процесса вплоть до образования конденсированного слоя уравнению Лэнгмюра не отвечает действительности. Поэтому метод Кистлера, Фишера и Фримена встретил критику со стороны защитника полимолекулярной теории адсорбции паров Эмметта [3]. Сравнительное применение методов Брунауера, Эмметта и Теллера и Гаркинса и Юра, с одной стороны, и методов Кистлера, Фишера и Фримена и Гарвея, с другой стороны, сделанное Джойнером, Вейнбергером и Монтгомери [15] по изотермам адсорбции паров азота и бутана на различных адсорбентах, показало, что величины s', получаемые по методам капиллярной конденсации, значительно превышают величины s, определяемые двумя первыми методами, которые давали близкие результаты. Это, казалось, подкрепляло критику методов капиллярной конденсации.

Совершенно ясно, однако, что эта критика касается лишь метода определения s', но не обобщения представлений о капиллярной конденсации на поверхность любой формы, сделанного Кистлером, Фишером и Фрименом. С нашей точки зрения именно это обобщение и представляет наибольший интерес.

В связи с этим одним из авторов настоящей работы в 1944 г. [1, 14] была сделана попытка более строгого термодинамического развития идеи о конденсации пара на поверхности любой формы, в результате которой удалось получить общее уравнение для конденсации пара на искривленной поверхности адсорбционной пленки и получить формулы для расчета ее величины, не связывая себя допущением о предварительном образовании мономолекулярного адсорбционного слоя по простому уравнению Лэнгмюра. Для того чтобы правильнее оценить степень точности и границы приложимости нашего метода, напомним основные допущения, сделанные в термодинамическом рассуждении.

Прежде всего мы принимаем, что образовавшуюся в первичном адсорбционном процессе конденсированную пленку можно рассматривать как объемную фазу, тогда равновесие пленки с паром у ее наружной поверхности s' должно подчиняться уравнению Гиббса [16]:

$$-P^{\alpha}dv^{\alpha}-P^{\beta}dv^{\beta}+\sigma' ds'=0, \tag{8}$$

где индекс β относится к жидкой пленке, трактуемой как объемная фаза, индекс α — к фазе пара, P^{β} и P^{α} давления и v^{β} и v^{α} объемы этих фаз, σ' — поверхностное натяжение на границе пленка — пар и s' — поверхность этой границы.

Это уравнение справедливо для каждой точки изотермы адсорбции, если эта точка выражает состояние равновесия и если толщина поверхностного слоя мала по сравнению с радиусами кривизны.

Наружная поверхность жидкой пленки s', вообще говоря, отличается от поверхности самого адсорбента s. В случае тонкопористого адсорбента она может быть значительно меньше s благодаря плотному заполнению тонких пор еще до капиллярной конденсации, т. е. в чисто адсорбционном процессе. Поэтому величина s' близка к s только в случае достаточно крупнопористых адсорбентов; именно для этих адсорбентов капиллярная конденсация начинается при достаточно высоких относительных давлениях пара, когда сделанные выше допущения о свойствах жидкой пленки хорошо оправдываются.

Из (8) без дальнейших упрощений было получено [1, 14] уравнение:

$$-\sigma' ds' = A_x dx, \tag{9}$$

где $A_x = RT \ln \frac{p_s}{p}$ представляет дифференциальную работу адсорбции пара, если за стандартное состояние [17, 18, 19] выбрано состояние обычной жидкости (p_s).

Уравнение (9) является общим термодинамическим уравнением капиллярной конденсации при сделанных выше допущениях о состоянии жидкого слоя; уравнение Томсона—Кельвина является его частным случаем*.

---

* Действительно, поскольку увеличение объема жидкого слоя на dv^{β} соответствует отрицательному смещению по нормали на dN, то $-dv^{\beta}=sdN=-v_m^{\beta}dx$, и, согласно леммы Бертрана,

Это уравнение выражает равенство работы увеличения на dx количества жидкости, ограниченной пленкой s', и работы сокращения ее поверхности на ds'. Из уравнения (9) следует, что $\frac{\partial s'}{\partial x} < 0$, т. е. дальнейший рост адсорбции связан с уменьшением s'; это соответствует постепенному заливанию пор жидкостью, чем и объясняется резкий рост адсорбции с давлением пара, часто наблюдаемый в этой области изотермы.

Чтобы найти величину поверхности пленки, на которой происходит капиллярная конденсация, уравнение (9) надо проинтегрировать в пределах от некоторой величины x_i, при которой начинается капиллярная конденсация, до полного насыщения x_s:

$$s'_s - s'_i = -\int_{x_i}^{x_s} \frac{A_x dx}{\sigma'}. \tag{12}$$

Для пористых тел внешней поверхностью s'_s можно пренебречь, т. е. в этом случае работа и теплота насыщения парами практически равна работе и теплоте смачивания жидкостью, так что.

$$s'_i = \int_{x_i}^{x_s} \frac{A_x dx}{\sigma'}. \tag{13}$$

В настоящее время мы еще не знаем, как σ' зависит от величины адсорбции, т. е. от кривизны s'. Поэтому мы должны принять обычное для теорий капиллярной конденсации [12] и полимолекулярной адсорбции [2] допущение о том, что свойства рассматриваемой жидкой пленки близки к свойствам нормальной жидкости. Очевидно, что это допущение будет оправдываться тем лучше, чем толще рассматриваемая пленка, т. е. для достаточно крупнопористых адсорбентов. В его пользу говорит быстрое уменьшение теплоты адсорбции с увеличением числа адсорбированных слоев (Гаркинс и Юра [20, 21]). Литературные данные [22] и наши калориметрические измерения [23] показывают, что теплота адсорбции пара в области капиллярной конденсации близка к нормальной теплоте конденсации. Поэтому в дальнейшем мы будем считать, что $\sigma' \approx \sigma_2$ — поверхностному натяжению обычной жидкости.

Тогда

$$s'_i = \frac{1}{\sigma_2} \int_{x_i}^{x_s} A_x dx = \frac{A_i}{\sigma_2}, \tag{14}$$

где A_i — интегральная работа адсорбции пара или работа смачивания пористого адсорбента, содержащего уже количество x_i адсорбированного вещества.

Таким образом, для того чтобы найти удельную поверхность пленки (см²/г), на которой происходит капиллярная конденсация, надо вычислить из изотермы адсорбции пара серию значений A_x, построить кривую зависимости A_x от x, и часть площади под этой кривой между значениями x_i и x_s ($A_x^s = 0$), представляющую интегральную работу смачивания, выраженную в эрг/г, разделить на поверхностное натяжение чистой жидкости σ_2 (эрг/см²). При этом мы не делаем допущения о мономолекулярности пленки, адсорбированной до начала капиллярной конденсации, и вообще о характере предшествующего процесса адсорбции, так что предложенный метод не исключает многослойной адсорбции. Формула (14) в остальном аналогична формуле Кистлера, Фишера и Фримена.

Из уравнения (14) получается также выражение для теплоты смачивания адсорбента, содержащего пленку адсорбированного вещества Q_i. Так как по (14) $A_i \cong s'_i \sigma_2$, то

$$Q_i \cong s'_i \varepsilon_2 - \sigma_2 T \left(\frac{\partial s'_i}{\partial T}\right)_{x_i}, \tag{15}$$

$$ds = -\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) v_m^{\beta} dx, \tag{10}$$

где ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны. Подставляя это выражение в уравнение (9), в случае шаровой поверхности $\rho_1 = \rho_2 = r$ получаем известную формулу Томсона—Кельвина:

$$r = \frac{2\sigma' v_m}{RT \ln p_s / p}, \tag{11}$$

которая часто применяется для оценки величин эффективных радиусов пор.

где ε_2— полная поверхностная энергия жидкости. Второй член, повидимому, мал по сравнению с первым, так что

$$s_i' \cong \frac{Q_l}{\varepsilon_2}. \tag{16}$$

Следовательно, поверхность пленки можно определить и из калориметрических измерений, разделив теплоту смачивания несущего эту пленку адсорбента на полную поверхностную энергию жидкости ε_2. Этот метод определения поверхности пленки в порах в известной степени аналогичен абсолютному методу определения поверхности пленки на непористых адсорбентах, предложенному Гаркинсом и Юра [24, 25], но содержит отмеченные выше допущения, от которых свободен случай смачивания непористых адсорбентов. Так как на всем интервале увеличения x от x_l до x_s работа чисто адсорбционных сил хотя и мала, но не равна нулю, что соответствует уплотнению слоя и многослойной адсорбции на пористой поверхности, то в случае сильно адсорбирующихся веществ (с большой энергией адсорбции) расчет по уравнениям (14) и (16) может давать несколько завышенные значения s_i'.

Оценка начала капиллярной конденсации представляет известные трудности. Процессы многослойной адсорбции и капиллярной конденсации налагаются друг на друга. Однако для достаточно крупнопористых структур, поры в которых имеют «открытый» [26, 27] характер, капиллярная конденсация в адсорбентах с жестким скелетом сопровождается вполне воспроизводимым сорбционным гистерезисом. В таких случаях мы можем оценить x_l по началу сорбционного гистерезиса x_h, подставляя в (14) среднее значение A_h для адсорбционной и десорбционной ветви изотермы, или подставляя в (16) теплоту смачивания Q_h адсорбента, предварительно адсорбировавшего пар в количестве x_h.

Метод определения s' свободен от неточностей, вносимых оценкой емкости мономолекулярного слоя (x_m) и площадки, занимаемой в нем молекулой адсорбированного вещества (ω_0).

Погрешность в оценке s' этим методом зависит от оценки начала капиллярной конденсации и от допущения $\sigma' = \sigma_2$ или $\varepsilon' = \varepsilon_2$.

Точка перегиба не дает однозначного указания на начало капиллярной конденсации, так как изотерма полимолекулярной адсорбции и изотерма Гаркинса и Юра также имеют точку перегиба. Поэтому ради надежности мы принимали $x_i = x_h$, так как гистерезис непосредственно указывает на капиллярную конденсацию, хотя обратное и не всегда имеет место. Обычно в среднем интервале p/p_s адсорбция увеличивается медленно, так что погрешность в оценке x_h невелика.

Существенных отклонений σ' и ε' от σ_2 и ε_2 можно ожидать лишь в области малых r, поэтому связанная с этим допущением погрешность для крупнопористых адсорбентов невелика. В его пользу говорит близкое совпадение величин r и s', оцениваемых из изотерм адсорбции веществ совершенно различной природы.

II. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Как мы видели, следует ожидать, что поверхность пленки s', образовавшейся в порах к началу капиллярной конденсации, в случае крупнопористых адсорбентов близка к удельной поверхности самого адсорбента s. Это дает возможность экспериментальной проверки теории и позволяет судить о структуре адсорбентов.

В настоящее время в литературе можно найти ряд изотерм адсорбции на крупнопористых адсорбентах с достаточно подробно исследованной областью гистерезиса, которыми мы и воспользуемся для вычисления поверхности адсорбционной пленки s' по выведенным формулам (14) и (16), сопоставляя результаты с подсчетом величин s по методам Брунауера, Эмметта и Теллера и Гаркинса и Юра.

1. Изотермы адсорбции паров азота и аргона пористым стеклом, полученные Эмметтом и Де-Витт [28]

Одна из изотерм приведена на рис. 1. Ей соответствует кривая распределения пор по значениям эффективных радиусов (определенных по десорбционной ветви с помощью уравнения Кельвина), показанная на рис. 2. Из этого рисунка видно, что примененное пористое стекло обладало весьма однородной структурой и в основном не содержало очень тонких пор менее 25 Å, с поправкой на толщину адсорбированных пленок, составляю-

щую около 6 А). На рис. 3 показаны кривые зависимости дифференциальной работы адсорбции от адсорбированного количества, рассчитанные по изотерме адсорбции аргона. Подсчет по уравнению (14) при выборе x_h

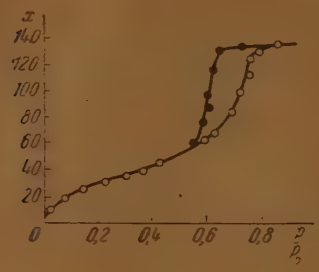


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров аргона пористым стеклом при 90° К по Эмметту и Де-Витт

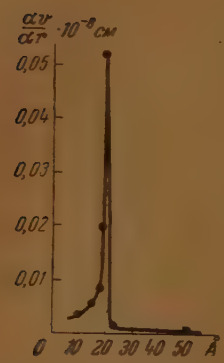


Рис. 2. Кривая распределения объема пор пористого стекла по эффективным радиусам

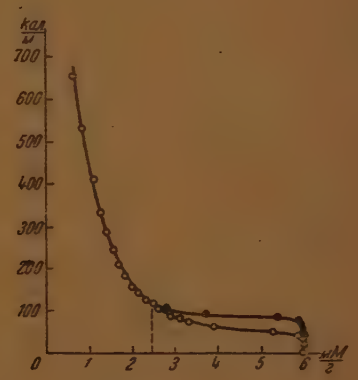


Рис. 3. Кривые зависимости дифференциальной работы адсорбции от адсорбированного количества для адсорбции аргона на пористом стекле. В области петли гистерезиса верхняя ветвь соответствует десорбции, нижняя — адсорбции.

Таблица 1

Результаты оценки удельной поверхности пористого стекла из изотерм адсорбции паров, полученных Эмметтом и Де-Витт ($м^2/г$)

Метод подсчета	Адсорбируемый пар	
	азот	аргон
Эмпирический метод Брунауера, Эмметта и Теллера (по точке B), s	121	112
По уравнению Брунауера, Эмметта и Теллера, s	126	110
По относительному методу Гаркинса и Юра, s	126	101*
По точке начала выполнения уравнения Гаркинса и Юра, в расчете на мономолекулярный слой, s	126	121
По уравнению (14), s'	117	100
Способ Дубинина по сдвигу кривых объемных характеристик пор, s'	110	

* Константа Гаркинса и Юра для аргона принята нами равной константе для азота.

по точке начала гистерезиса, равным 2.46 $\frac{мМ}{г}\left(\frac{p}{p_s} = 0.52_5\right)$, дает величины s' по десорбции 113 м²/г, по адсорбции 82 м²/г. В дальнейшем мы приводим только средние величины s' *. В табл. 1 сопоставлены определенные разными методами величины s и s' для этого адсорбента.

Из таблицы следует, что для этого крупнопористого адсорбента среднее значение $s' = 110$ м²/г близко к среднему значению $s = 120$ м²/г.

2. Изотермы адсорбции паров азота на алюмосиликатных катализаторах, полученные Джойнером, Вейнбергером и Монтгомери [15]

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции паров азота на двух образцах алюмосиликатных катализаторов. Образец *I* обладает более крупными порами, так как он поглощает наибольшее количество пара в области капиллярной конденсации. Образец II — мелкопористый, так как в области капиллярной конденсации он поглощает относительно малое количество пара. В табл. 2 приведены результаты оценки удельной поверхности скелета s и поверхности адсорбционной пленки для начала гистерезиса s'.

Из табл. 2 следует, что в случае крупнопористого образца *I* поверхность пленки s', оцененная по уравнению (14), практически совпадает с поверхностью самого адсорбента s, определенной другими методами.

Метод Кистлера, Фишера и Фримена и Гарвея, примененный Джойнером, Вейнбергером и Монтгомери, привел в случае крупнопористого образца *I* ко много большим величинам s', равным 340 и 324 м²/г, что связано с неправильным выбором нижнего предела интегрирования, т. е. начала ка-

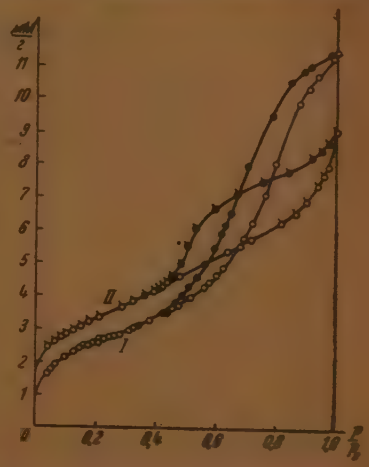


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров азота алюмосиликатными катализаторами по Джойнеру, Вейнбергеру и Монтгомери. *I* — крупнопористый образец, *II* — тонкопористый образец

Таблица 2

Результаты оценки удельной поверхности алюмосиликатных катализаторов из изотерм адсорбции паров азота, полученных Джойнером, Вейнбергером и Монтгомери (м²/г)

Метод подсчета	Образцы	
	I	II
Брунауера, Эмметта и Теллера, s	215	(275)
Гаркинса и Юра, s	204	(265)
По уравнению (14), s'	205	120

* Мы берем среднее из результатов, относящихся к адсорбционной и десорбционной ветвям, потому что ни одна из них не является обратимой. Заполнение впадин связано с уменьшением кривизны и происходит, поэтому, скачком; опорожнение бутылкообразных пор или открытых пор со вздутиями также будет происходить скачком.

пиллярной конденсации, которое эти авторы оценивали по уравнению Лэнгмюра.

В случае тонкопористого образца *II* поверхность пленки s' вдвое меньше, чем поверхность скелета s, что связано с заполнением части тонких пор еще до начала капиллярной конденсации.

3. а) Изотерма адсорбции паров азота, полученная Рисом, Нордстрендом и Тетером [29] на катализаторе *A*, прокаленном при 340° С

На рис. 5 приведена изотерма, полученная этими авторами (опыт № 56, кривая *I*); некоторое несовпадение адсорбционных и десорбционных точек в обратимой части объясняется, вероятно, несовершенством промывки парами и откачки. Для расчета по (14) мы сдвинули обе ветви параллельно оси ординат до совпадения их в обратимой области и нашли таким образом начало гистерезиса. В табл. 3 приведены результаты вычисления удельной поверхности этого катализатора разными методами.

Таблица 3

Результаты оценки удельной поверхности катализатора *A* из изотермы адсорбции паров азота, полученной Рисом, Нордстрендом и Тетером

Метод подсчета	м²/г
Брунауера, Эмметта, Теллера, s	120
Гаркинса и Юра, s	115
По уравнению (14), s'	130

Таблица 4

Результаты оценки удельной поверхности катализатора H—G из изотермы адсорбции паров азота, полученной Рисом, Нордстрендом и Крегером

Метод подсчета	м²/г
Брунауера, Эмметта, Теллера, s	(224)
Гаркинса и Юра, s	(224)
По уравнению (14), s'	100

Из табл. 3 видно, что в этом случае $s' \cong s$, т. е. поверхность адсорбционной пленки практически равна поверхности скелета.

3. б) Изотерма адсорбции паров азота, полученная Рисом, Нордстрендом и Крегером [30] на катализаторе H — G

На рис. 5 приведена эта изотерма (опыт № 105, кривая *2*). При сравнении кривых *1* и *2* видно, что изотермы имеют аналогичную форму, однако

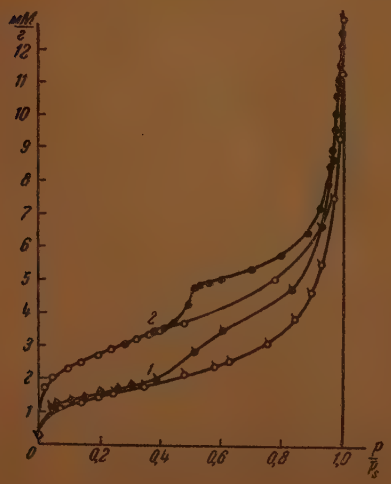


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров азота на катализаторе А—1 и катализаторе Н—G—2 по Рису, Нордстренду, Тетеру и Крегеру

в катализаторе H — G значительно большее количество паров адсорбируется до начала капиллярной конденсации в более тонких порах. В соответствии с этим для этого образца $s' < s$, что и следует из табл. 4.

4. Изотермы адсорбции паров азота, полученные Цетлемойером и Уолкером [31] на активной окиси магния

На рис. 6 приведена одна из этих изотерм, а результаты расчета сопоставлены в табл. 5. Образцы являются достаточно широкопористыми, и поверхность пленки s' практически равна поверхности адсорбента s.

Таблица 5

Результаты оценки удельной поверхности по изотермам адсорбции паров азота на активной окиси магния, полученным Цетлемойером и Уолкером (м²/г)

Метод подсчета	Номера образцов			
	2642	2652	2652-S	XP
По точке B, s	142	123	140	198
Брунауера, Эмметта и Теллера, s	154	125	146	230
Гаркинса и Юра, s	140	109	127	209
По уравнению (14), s'	145	135	130	250

5. а) Изотермы адсорбции паров бензола на геле окиси железа, полученные Ламбертом и Кларком [32]

На рис. 7 приведена одна из этих изотерм, а в табл. 6 результаты расчета s и s'. Уравнение Брунауера, Эмметта и Теллера не выполняется

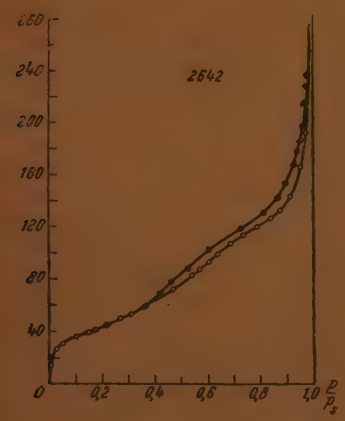


Рис. 6. Изотерма адсорбции азота активной окисью магния (образец 2642) по Цейтлемойеру и Уолкеру

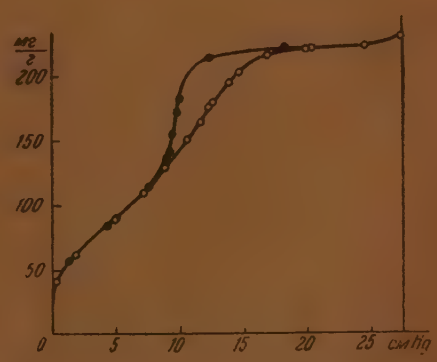


Рис. 7. Изотерма адсорбции паров бензола при 50° С на геле окиси железа по Ламберту и Кларку

в этом случае с достаточной точностью. поэтому мы применили эмпирический метод этих авторов (точка B). Для величины площадки на молекулу ω_0 в случае бензола нет уверенных данных. Айридел [33] и Мичелли

[34] дают для ω_0 величины около 21 Å², для фенола принимается 25 Å². Мы приняли среднее значение в 23 Å², конечно, с большой погрешностью. Метод Гаркинса и Юра применить в этом случае мы не смогли, так как для бензола не определена соответствующая константа.

Таблица 6

Результаты оценки удельной поверхности геля окиси железа из изотерм адсорбции паров бензола, полученных при различных температурах Ламбертом и Кларком (м²/г)

Метод подсчета	Температура опытов °С		
	40	50	60
По точке B, s . . .	120	110	120
По уравнению (14), s'	120	125	115

Таблица 7

Результаты оценки удельной поверхности геля окиси железа по уравнению (14) из изотерм адсорбции паров этилового спирта, полученных Ламбертом и Фостером (м²/г)

Температура	s'
60°	(100)
70°	120

5.б) Изотермы адсорбции паров этилового спирта на геле окиси железа, полученные Ламбертом и Фостером [35]

На геле, исследованном Ламбертом и Кларком, были позже получены Ламбертом и Фостером [35] изотермы адсорбции этилового спирта при 60° и 70° С. Так как в этой работе отсутствуют достаточно подробные данные для начала изотермы, то мы ограничились расчетом величины s' по (14). Результаты приведены в табл. 7.

По характеру изотермы этилового спирта при 60° можно предположить, что сорбционный гистерезис начинается раньше, и в данном случае область гистерезиса измерена недостаточно тщательно. Этим, вероятно, объясняется несколько пониженная величина s', полученная из изотермы 60°. Дубинин [11] рассчитывал величину удельной поверхности этого геля по смещению структурных кривых при переходе от бензола к этиловому спирту и нашел s' равной 100 м²/г.

Этот образец геля окиси железа является достаточно широкопористым. Приведенные в табл. 6 и 7 результаты показывают, что величина поверхности адсорбционной пленки у начала капиллярной конденсации s' близка к поверхности самого адсорбента s.

6. Изотермы адсорбции паров различных спиртов на геле окиси железа, полученные Фостером [36]

Фостером, далее, были получены изотермы адсорбции метилового, пропилового и бутилового спиртов при 25° С на геле окиси железа, полу-

Таблица 8

Результаты оценки величины удельной поверхности геля окиси железа по изотермам адсорбции различных спиртов, полученным Фостером (м²/г)

Метод расчета	Адсорбируемый пар		
	метиловый спирт	пропиловый спирт	n-бутиловый спирт
Брунауера, Эмметта и Теллера, s . . .	155	—	120
По точке B, s . . .	—	165	150
По уравнению (14), s'	140	150	130

ченном в предыдущих работах [32, 35]. Исследованная им порция геля несколько отличалась по своим адсорбционным свойствам от изученного ранее. (Этот гель сорбировал при насыщении этиловым спиртом 225 мг/г, вместо 213 мг/г для ранее исследованной порции.)

Для спиртов мы приняли [37] $\omega_0 = 25$ Å². Метод Гаркинса и Юра не мог быть применен, так как для спиртов неизвестны его константы. Результаты расчета величины удельной поверхности приведены в табл. 8

Как видно из табл. 8, величины s' и s и для этой порции геля окиси железа совпадают достаточно хорошо.

7. Изотермы адсорбции паров бензола и четыреххлористого углерода на гелях окиси титана, прокаленных при различных температурах, полученные Хигути [38]

На рис. 8 приведены изотермы адсорбции паров бензола при 0° на гелях, прокаленных при 120, 200 и 600° С. Для величины площадки на молекулу ω_0 в случае четыреххлористого углерода мы приняли 21 Å², что соответствует молекулярному объему жидкого CCl_4 в степени $\frac{2}{3}$. Метод Гаркинса и Юра не мог быть применен, так как для четыреххлористого углерода не известна его константа. Результаты приведены в табл. 9

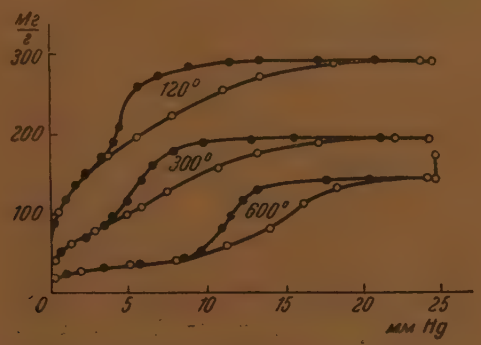


Рис. 8. Изотермы адсорбции паров бензола при 0° С на гелях окиси титана, прокаленных при разных температурах по Хигути

Таблица 9

Результаты оценки удельной поверхности гелей окиси титана, прокаленных при 120, 300 и 600° С из изотерм адсорбции паров бензола и четыреххлористого углерода, полученных Хигути (м²/г)

Температура прокаливания геля °С	Величина радиуса пор в максимуме кривой распределения, Å	Адсорбируемый пар	Температура опыта, °С	Метод подсчета		
				Точка B, s	Брунауера, Эмметта и Теллера, s	Уравнение (11), s'
120°	13	Четыреххлористый углерод	0°	(290)	(260)	130
		бензол	0°	(290)	(290)	150
		бензол	20°	(250)	(280)	130
300°	16	бензол	0°	130	150	140
600°	30	бензол	0°	—	(50)	(65)

Результаты, приведенные в табл. 9, показывают, что в случае образца, прокаленного при 120°, имеется большое количество тонких пор, и $s' < s$. При увеличении температуры прокаливания удельная поверхность падает за счет уменьшения количества самых мелких пор (растет радиус пор) и уже для геля, прокаленного при 300°, поверхность адсорбционной пленки s' практически равна поверхности скелета s.

8. Изотермы адсорбции паров воды на серии силикагелей, прокаленных при разных температурах, полученные Миллигеном и Рэчфордом [39]

Миллиген и Рэчфорд исследовали изотермы адсорбции воды на силикагеле, прокаленном при двенадцати различных температурах. Одна из изотерм, относящаяся к области наибольшей стабильности силикагеля (500°), приведена на рис. 9. В табл. 10 приведены результаты расчета

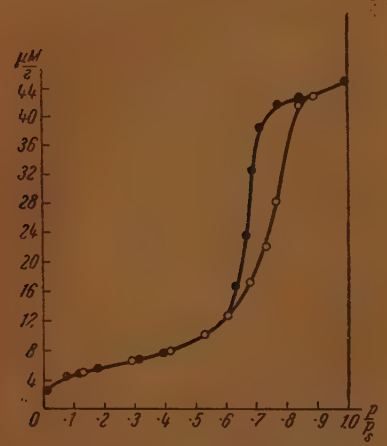


Рис. 9. Изотерма адсорбции воды на силикагеле, прокаленном при 500° по Миллигену и Рэчфорду

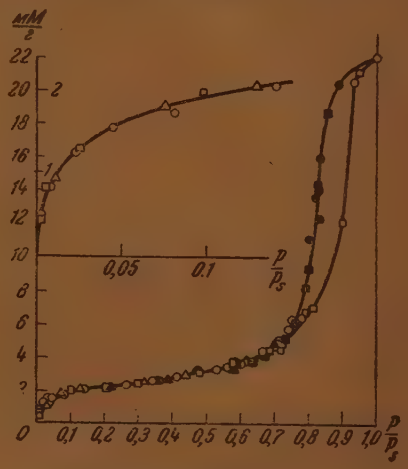


Рис. 10. Изотерма адсорбции паров метилового спирта при 20° С на силикагеле по Киселеву, Микос, Романчук и Щербаковой

удельной поверхности скелета s по Брунауеру, Эмметту и Теллеру (ω_0 принято равным 10,8 Å²) и Гаркинсу и Юра (k принято равным 3,83),

Таблица 10

Результаты оценки удельной поверхности силикагеля, прокаленного при 500°, из изотермы адсорбции воды, полученной Миллигеном и Рэчфордом

Метод подсчета	м²/г
Брунауера, Эмметта и Теллера, s	310
Гаркинса и Юра, s . . .	350
Уравнение (14), s' . . .	340

выполненного авторами, и результаты сделанного нами расчета поверхности пленки s'. Эти величины близки друг к другу в соответствии с тем,

что силикагель Миллигена и Рэчфорда достаточно широкопористый: наибольший объем пор лежит в пределах значений эффективных радиусов 33—35 Å, учитывая толщину адсорбционной пленки.

9. Изотермы адсорбции паров метилового спирта, гептана и воды на силикагеле, полученные авторами совместно с Романчук и Щербаковой [37]

На рис. 10 приведена одна из изотерм (изотерма адсорбции паров метилового спирта).

Таблица 11

Результаты оценки удельной поверхности силикагеля из изотерм адсорбции паров метилового спирта, воды и гептана (м²/г), полученных Киселевым, Микос, Романчук и Щербаковой

Метод оценки	Адсорбируемое вещество		
	метиловый спирт	вода	н-гептан
Брунауера, Эмметта и Теллера, s	290	180	260
Уравнение (14), s'	300	250	330
Уравнение (16), s'	300	—	—

Уравнение Брунауера, Эмметта и Теллера в случае метилового спирта не выполняется с достаточной точностью, поэтому мы применили эмпирический метод этих авторов (точка B). Большие затруднения возникли при выборе значений для молекулярной площадки ω_0. Повидимому, даже в простейших случаях нельзя указать определенного значения ω_0, так как оно зависит от состояния адсорбционной пленки. Мы воспользовались величинами, которые рекомендуют Гаркинс и Юра: для воды $\omega_0 = 14{,}8$ Å² и для гептана $\omega_0 = 64$ Å², а для метилового спирта приняли $\omega_0 = 25$ Å². Уравнение Гаркинса и Юра не выполнялось ни в одном из этих случаев.

Для определения s' мы воспользовались также уравнением (16). Эта величина была получена делением теплоты смачивания адсорбента, предварительно адсорбировавшего количество x_h метилового спирта на полную поверхностную энергию метилового спирта ε_2.

Приведенные в табл. 11 данные показывают, что все результаты удовлетворительно сходятся между собою, за исключением результата оценки s из изотермы адсорбции паров воды по уравнению Брунауера, Эмметта и Теллера, даже при значении $\omega_0 = 14{,}8$ Å². Причиной последнего может быть более рыхлое расположение молекул воды в поверхностном слое, вследствие наличия структурно связанной воды на поверхности скелета силикагеля [40, 41]. Вопрос этот будет подробно исследован в дальнейшем.

В табл. 12 мы приводим сводку округленных средних величин s и s' для рассмотренных выше адсорбентов. Приведенные в ней результаты показывают, что в случае широкопористых адсорбентов с узким интервалом размеров пор в пределах точности оценки (10—20%) определяемая по (14) и (16) поверхность адсорбционной пленки s', на которой начинается капиллярная конденсация, действительно равна величине поверхности скелета s, определяемой другими независимыми методами. Это говорит в пользу сделанных при выводе (14) допущений и позволяет с успехом применять развитый метод для определения удельной поверхности крупнопористых адсорбентов.

Таблица 12

Сопоставление величин удельных поверхностей скелета и адсорбционной пленки у начала капиллярной конденсации для адсорбентов различной структуры ($м^2/г$)

№ п/п	Структурный тип адсорбента	Название адсорбента	Удельная поверхность		№ таблицы
			скелета, s	пленки s'	
1	Крупно- и однородно-пористый	пористое стекло	120	110	1
2	То же	алюмосиликатный катализатор I	210	205	2
3	» »	катализатор А	120	130	3
4	» »	окись магния (2642)	145	145	5
5	» »	» » (2652—S)	140	130	5
6	» »	» » (2652)	120	135	5
7	» »	» » (XP)	215	250	5
8	» »	гель окиси железа	120	120	6, 7
9	» »	гель окиси железа	140	140	8
10	» »	гель окиси титана 300°	140	140	9
11	» »	силикагель 500°	330	340	10
12	» »	силикагель	280	300	11
1	Тонкопористый	алюмосиликатный катализатор II	(270)	120	2
2	»	катализатор H—G	(224)	100	4
3	»	гель окиси титана, 120°	(275)	135	9

В случае же тонкопористых гелей (табл. 2, 4, 9, а также в случае гелей, изученных Рао [42]) $s' < s$, что связано с заполнением большей или меньшей части микропор к началу капиллярной конденсации.

Активные угли, обычно применяемые для поглощения паров, дают изотермы с весьма малой областью капиллярной конденсации, благодаря тонкой структуре их пор. Поэтому в случае сорбции органических паров на тонкопористых углях поверхность пленки в начале капиллярной конденсации оказывается весьма малой (десятки $м^2/г$) и только в случае воды приближается к нескольким сотням $м^2/г$ [1].

Надо отметить, что в случае тонкопористых адсорбентов методы определения поверхности скелета s становятся весьма ненадежными, так как положенные в их основу допущения не оправдываются. Для ультрапористых адсорбентов величина доступной поверхности становится функцией размеров адсорбирующихся молекул.

III. ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены допущения, лежащие в основе методов определения удельной поверхности адсорбентов s и поверхности адсорбционной пленки s' из изотерм адсорбции паров.

2. В ряде примеров адсорбции паров пористыми адсорбентами результаты предложенного ранее термодинамического метода определения s' сопоставлены с результатами определения удельных поверхностей скелета адсорбента s другими методами.

3. Показано, что в случае крупнопористых адсорбентов термодинамический метод позволяет определять удельную поверхность, $s' \approx s$; в случае тонкопористых адсорбентов $s' < s$.

Авторы выражают благодарность академику М. М. Дубинину за его интерес к этой работе и прочтение ее в рукописи.

Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии АН СССР
Москва
Лаборатория адсорбции Московского
государственного университета

Поступила
30. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Успехи химии, **14**, 367, 1945.
2. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
3. P. Emmett, Ind. Eng. Chem., **37**, 639, 1945.
4. S. Brunauer, P. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1754, 1935.
5. W. D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1941, 1946.
6. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 95, 1947.
7. S. Gregg, J. Chem. Soc. (London), **1942**, 697.
8. S. Gregg, Proceedings of a Conference on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, London, 1944.
9. G. Jura, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **11**, 431, 1943.
10. W. D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1366, 1944.
11. М. М. Дубинин, Физ.-хим. основы сорбционной техники, изд. 2, ОНТИ, 1935.
12. S. S. Kistler, E. Fischer, J. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1909, 1943.
13. E. N. Harvey, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2343, 1943.
14. А. В. Киселев, Сборник работ по физ. химии, изд. АН СССР, 1947.
15. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Montgomery, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 2182, 1945.
16. J. W. Gibbs, The Collected Works, vol. 1, Thermodynamics, p. 229, N. Y., 1931.
17. F. Goldmann, M. Polanyi, Z. physik. Chem., **132**, 321, 1928.
18. А. В. Киселев, ДАН, **49**, 516, 1945.
19. А. В. Киселев, Acta Phys.-Chim. URSS., **20**, 947, 1945; Ж. физ. хим., **20**, 239, 1946.
20. W. D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 919, 1944.
21. W. D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1356, 1944.
22. A. M. Williams, Proc. Royal Soc. Edinburgh, **37**, 161, 1916/17.
23. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310, 1945.
24. W. D. Harkins, G. Jura, J. Chem. Phys., **11**, 430, 1943.
25. W. D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1362, 1944.
26. H. Kruyt, Chim. et Ind., **42**, 587, 1939; Успехи химии, **9**, 682, 1940.
27. L. K. Cohan, G. E. Mayer, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2715, 1940.
28. P. Emmett, T. De-Witt, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1253, 1943.
29. H. E. Ries, R. A. van Nordstrand, J. W. Teter, Ind. Eng. Chem., **37**, 310, 1945.
30. H. E. Ries, R. A. van Nordstrand, W. E. Kreger, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 35, 1947.
31. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem., **39**, 69, 1947.
32. B. Lambert, A. M. Clark, Proc. Royal Soc. London, **A122**, 497, 1929.
33. T. Iredale, Phil. Mag. (6) **45**, 1094, 1924; **48**, 175, 1924; **49**, 605, 1925.
34. L. Micheli, Phil. Mag. (7) **3**, 895, 1927.
35. B. Lambert, A. G. Foster, Proc. Royal Soc. London, **A136**, 363, 1932.
36. A. G. Foster, Proc. Royal Soc. London, **A147**, 128, 1934.
37. А. В. Киселев, П. П. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **21**, 1223 1947.
38. I. Higuti, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **18**, 657, 1939.
39. W. O. Melligan, H. H. Rachford, J. Phys. Col. Chem., **51**, 333, 1947.
40. А. В. Киселев, Коллоидный журнал **2**, 17, 1935.
41. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова, Н. А. Штоквиш, Журн. физ. хим., **19**, 63, 1945.
42. K. S. Rao, J. Phys. Chem., **45**, 500, 1941.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТАХ

Б. П. Беринг и В. В. Серпинский

При теоретической интерпретации результатов адсорбционных экспериментов возникают трудности, во-первых, связанные с недостаточным знанием природы адсорбционных сил и механизма «элементарного» адсорбционного акта и, во-вторых, обусловленные геометрической и энергетической неоднородностью поверхности адсорбента.

Поэтому особый интерес представляет постановка таких исследований, в которых влияние этих двух факторов удается разделить хотя бы частично. Это может быть достигнуто исследованием адсорбции на непористых, а поэтому в значительной степени однородных поверхностях, а также на неоднородных поверхностях, особенно в том случае когда характер их неоднородности удается определить независимыми методами.

Указанные соображения побудили нас предпринять изучение адсорбционных явлений на возможно более однородных поверхностях, и, прежде всего, на таких, для которых мы располагаем как можно более полной информацией о природе и величине молекулярного поля. В качестве такого адсорбента мы выбрали гетерополярные кристаллы, которые удается приготовить так, что их внешняя «геометрическая» поверхность оказывается приблизительно равной их полной поверхности.

1. Метод независимого взвешивания

Для точного измерения адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах нами был предложен новый метод [1], получивший название метода независимого взвешивания адсорбированного вещества. Этот метод оказался особенно пригодным для изучения адсорбции паров на адсорбентах с малой удельной поверхностью и был применен в описываемых ниже опытах.

Существующие методы измерения адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах обладают рядом существенных недостатков и ограничений. Одним из недостатков объемных методов является необходимость пользоваться для вычисления адсорбции уравнением состояния газа или пара. Эти вычисления вносят в результаты прецизионных измерений трудно контролируемую ошибку, обусловленную отступлением реальных газов и паров от законов идеальных газов. Кроме того, для проведения точных измерений [2—5] объемные методы требуют очень тщательного калибрирования всей аппаратуры, достаточно совершенного термостатирования и точного измерения исходных и равновесных значений давления. Особенно большие затруднения возникают при изучении адсорбции парообразных веществ с малыми значениями упругости насыщенного пара.

От всех перечисленных недостатков свободен весовой метод, получивший особенно широкое распространение после известной работы Мак Бэна и Бакра [6]. Однако весы Мак Бэна обладают сравнительно малой адсорбционной чувствительностью, что связано с необходимостью измерять очень малые относительные изменения веса. Повышение чувствительности весов не может служить средством к увеличению чувствительности метода, так как параллельно с ростом чувствительности уменьшается предельно допустимая нагрузка на весы, и относительная точность

остается почти неизменной. Практически, в большинстве случаев пределом относительной чувствительности весов Мак Бэна является величина порядка 0,01% от веса адсорбента.

Для уменьшения относительной ошибки адсорбционных измерений некоторые исследователи [7, 8] пошли по пути применения более чувствительных рычажных торзионных весов, допускающих бо́льшую по сравнению с весами Мак Бэна нагрузку. Однако повышение чувствительности достигается ценой такого усложнения прибора, что подобные весы не получили распространения.

Метод независимого взвешивания сохраняет основные преимущества весового метода, лишен большинства недостатков объемных методов и дает возможность получить в ряде случаев значительно бо́льшую точность адсорбционных измерений. Сущность этого метода заключается в том, что адсорбция определяется не по изменению веса адсорбента, а путем непосредственного и независимого взвешивания адсорбируемого вещества, которое затем количественно переводится на изучаемый адсорбент.

На рис. 1 показана принципиальная схема метода независимого взвешивания для измерения адсорбции паров. Пользуясь этой схемой, рассмотрим несколько подробнее особенности нового метода.

В ампуле A находится исследуемый адсорбент. В сосуде D —«дозере»— помещены обычные адсорбционные весы типа Мак Бэна, которые нагружены небольшим количеством вспомогательного адсорбента a, достаточно активного по отношению к изучаемому адсорбируемому веществу. В качестве вспомогательного адсорбента служит активный уголь или силикагель. После обычной эвакуации, прогревания, тренировки и «промывания» адсорбентов A и a кран k_1 закрывают и через краны k_2 и k_3 в сосуд D вводят некоторое количество паров изучаемого вещества. Затем закрывают кран k_3 и начинают медленно охлаждать нижнюю часть сосуда D. При этом давление в системе падает вследствие увеличения адсорбции на вспомогательном адсорбенте на весах в D. Охлаждение продолжают до тех пор, пока давление не упадет настолько, что общее количество газа, содержащегося в объемной фазе в D, в манометрической части M и в соединительных трубках не станет меньше чувствительности весов D. В этом положении делают отсчет по адсорбционным весам. Затем нагреванием производят десорбцию с адсорбента в D, закрывают кран k_2 и открывают кран k_1. Происходит адсорбция на изучаемом адсорбенте в ампуле A. После установления адсорбционного равновесия и измерения равновесного давления по манометру M кран k_1 снова закрывают, открывают кран k_2 и путем повторного охлаждения сосуда D весь пар из промежуточного объема вновь собирают на адсорбенте a. По адсорбционным весам делают новый отсчет. Разность отсчетов дает величину адсорбции на адсорбенте A с точностью до поправки, о которой будет сказано ниже. Для получения дальнейших точек на изотерме адсорбции все описанные операции проделывают снова.

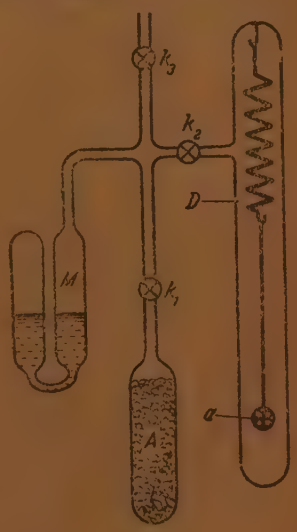


Рис. 1

Очевидно, что чувствительность метода определяется абсолютной чувствительностью адсорбционных весов D и количеством изучаемого адсорбента в ампуле A. Для весов с чувствительностью порядка 10^{-5} г при навеске изучаемого адсорбента около 50 г и при молекулярном весе адсорбируемого вещества ~ 50 чувствительность метода составляет величину порядка 10^{-9} моля/г, т. е. она не уступает наилучшим результатам, достигнутым при помощи объемного метода.

Особенно существенно, что адсорбция в описываемом методе измеряется непосредственно, а не вычисляется при помощи газовых законов. Единственная поправка, которую следует вносить при измерении адсорбции, сводится к определению количества адсорбируемого вещества, заключенного в «мертвом» пространстве в ампуле A. В большинстве случаев (кроме случая высоких давлений) эта поправка весьма невелика. Например, если объем мертвого пространства составляет 40 см³, навеска адсорбента 50 г, то даже при очень неблагоприятных условиях (малая удельная поверхность — порядка 10^4 см²/г, мономолекулярная адсорбция) эта поправка при давлениях порядка

1 мм Hg составляет около 1% от величины адсорбции, причем сама поправка легко может быть определена с точностью, не меньшей 2—3%. При исследовании активных адсорбентов эта поправка оказывается столь малой, что в ряде случаев ею вообще можно пренебречь.

II. Экспериментальная часть

Мы провели две серии измерений адсорбции паров метилового спирта на сульфате бария при 20 и 50° по методу независимого взвешивания. Приведенные измерения позволили детально исследовать возможность применения этого метода к изучению адсорбции на непористых адсорбентах с малой удельной поверхностью.

1. Адсорбент. Руководствуясь соображениями, изложенными во введении, мы выбрали в качестве адсорбента порошок сернокислого бария. Этот выбор был продиктован еще и тем, что этот адсорбент ранее был подвергнут детальному исследованию в лаборатории Б. В. Ильина [9].

Было показано *, что препараты $BaSO_4$, полученные по методу Веймарна [10], состоят из правильно образованных кристалликов, допускающих при микроскопических исследованиях статистическую обработку по форме и размерам. Построение соответствующих кривых распределения привело к выводу, что эти порошки весьма монодисперсны. Из этих же микроскопических наблюдений удалось оценить «геометрическую» удельную поверхность для различных препаратов.

Далее было показано, что теплоты смачивания (водой и различными органическими жидкостями) различных препаратов $BaSO_4$, отличающихся по степени дисперсности, для каждой жидкости пропорциональны внешней удельной поверхности образца.

Наконец, при адсорбции на $BaSO_4$ жирных кислот из неполярного растворителя было найдено, что изотермы адсорбции принадлежат к лэнгмюровскому типу и что пределы адсорбции даже для столь резко отличающихся членов гомологического ряда, как пропионовая и стеариновая кислоты, практически совпадают. Другими словами, на $BaSO_4$ отсутствует поверхность, доступная для небольших молекул пропионовой кислоты и недоступная для огромных сравнительно с ними молекул стеариновой кислоты. Удельная поверхность $BaSO_4$, вычисленная из этих изотерм, при естественном в данном случае предположении о мономолекулярном характере адсорбции оказалась в прекрасном согласии с геометрической поверхностью. Все изложенное может рассматриваться как серьезный аргумент в пользу того утверждения, что приготовленные указанным способом препараты $BaSO_4$ оказываются практически непористыми адсорбентами.

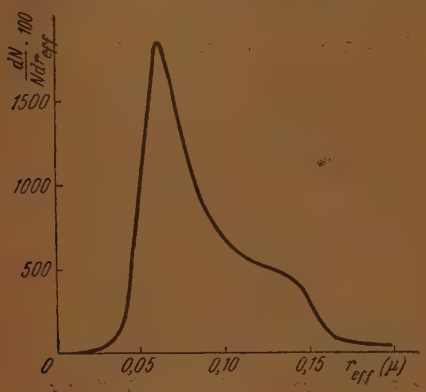


Рис. 2

Препарат $BaSO_4$, примененный в настоящем исследовании, был приготовлен тем же способом. Однако ввиду того, что исходные растворы были взяты более концентрированными, полученный порошок был более высокодисперсным и размеры отдельных кристалликов оказались за пределами разрешающей способности микроскопа. В связи с этим адсорбент был исследован Л. В. Радушкевичем при помощи электронного микроскопа **.

Статистическая обработка полученных микрофотографий позволила построить кривую распределения числа частиц по их эффективному радиусу. На рис. 2 приведена полученная кривая. По оси абсцисс отложен эффективный радиус r_{eff} в микронах (т. е. радиус шара, равновеликого по объему с данным кристаллом); по оси ординат — величина $\frac{1}{N}\frac{dN}{dr_{eff}} \cdot 100$, где N — число частиц.

* Мы останавливаемся несколько подробнее на результатах этих исследований, так как эти работы, прерванные войной, не были в свое время полностью опубликованы.

** Авторы пользуются случаем поблагодарить Л. В. Радушкевича, любезно предоставившего полученные им электронные микрофотографии.

На основании этой кривой распределения можно сделать вывод, что исследуемый адсорбент является весьма монодисперсным. Его удельная геометрическая поверхность, вычисленная с точностью $\pm 20\%$, равна 7 м²/г.

Удельная поверхность этого препарата была оценена также и другими независимыми методами.

Так, например, эта величина была определена по методу Б. В. Дерягина [11], основанному на измерении коэффициента фильтрации разреженного газа (в кнудсеновской области) через тампон из изучаемого порошка. Результаты измерений, выполненных в лаборатории Дерягина, привели к величине 9 м²/г с точностью $\pm$ 20%.

А. В. Киселев, пользуясь как своими более ранними данными [12], так и данными Николы Гаркинса [13] по так называемым абсолютным теплотам смачивания, оценил изучаемую удельную поверхность величиной 6,4 м²/г.

На основании «лэнгмюровской» части изотермы адсорбции CH_3OH из гептана на $BaSO_4$, измеренной К. Г. Красильниковым в нашей лаборатории, удельная поверхность этого образца $BaSO_4$ может быть принята равной 7,8 м²/г.

Резюмируя можно утверждать, что примененный нами образец $BaSO_4$ в высокой степени непористый адсорбент, удельная поверхность которого близка к величине 7 м²/г.

2. Описание прибора. На рис. 3 изображена схема прибора, примененного нами для изучения адсорбции паров метилового спирта на сульфате бария. Ампула A, содержащая 53,65 г $BaSO_4$, через кран k_1 соединена с дозерами D_1 и D_2. Мы приме-

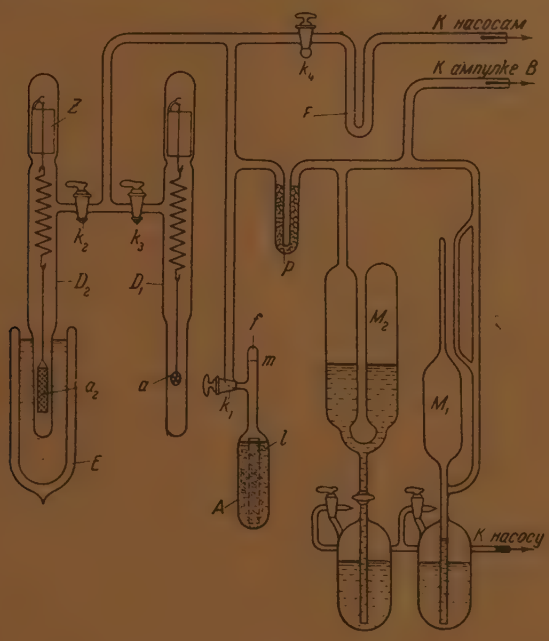


Рис. 3

нили два дозера с весами различной чувствительности с тем, чтобы иметь возможность проводить измерения адсорбции во всей области изменения относительного давления p/p_0 от 0 до 1 с одной и той же порцией изучаемого вещества, первоначально запасенной на дозере D_2 с большей емкостью, и контролировать показания одного дозера по показаниям другого. Дозер D_1 («микродозер») содержит обычные кварцевые весы Мак Бэна с чувствительностью $6{,}94 \cdot 10^{-6}$ г на одно деление окулярмикрометра; в дозере D_2 («макродозере») находятся пружинные весы, сделанные из молибденовой проволоки, причем их чувствительность примерно в 10 раз меньше чувствительности весов D_1 и составляет $8{,}03 \cdot 10^{-5}$ г/деление *. В качестве вспомогательного адсорбента в обоих

* Было найдено, что пружина из молибденовой проволоки прекрасно подчиняется закону Гука в широком интервале деформаций (причем ее упругие константы сохраняются неизменными в течение неопределенного срока) только при условии отжига пружины.

дозерах применен березовый активированный уголь в виде крупных цилиндрических гранул. Вес угля на весах D_1 равен ~0,25 г, на весах D_2 ~2,3 г.

Через ловушку P для ртутных паров, содержащую тампон из золотой фольги, оба дозера и ампула A соединены с манометрами M_1 и M_2, а через кран k_4 и ловушку F для паров ртути — с высоковакуумной линией и с ампулкой B (не показанной на рисунке), в которой находится перегнанный в высоком вакууме метиловый спирт, освобожденный от растворенных газов и сохраняющийся под ртутным затвором.

В методе независимого взвешивания чрезвычайно существенно исключить возможность адсорбции посторонних веществ на адсорбентах дозеров, так как иначе это может привести к накоплению значительных ошибок. Особенно важно защитить адсорбенты дозеров от паров ртути. Защита адсорбентов от паров ртути при помощи золотой фольги была применена в работе Вутена и Брауна [14]. Мы воспользовались этим способом и убедились в том, что тампон из золотой фольги P идеально предохраняет систему от проникновения паров ртути.

Рис. 4

Вторым возможным источником ошибок может служить смазка кранов. Однако упругость паров вакуумной смазки настолько мала, что количество этих паров, могущих адсорбироваться на адсорбентах дозеров, лежит за пределами точности измерений на весах Мак Бэна. В связи с этим следует отметить, что при работе с парами метилового спирта мы могли не опасаться применения вакуумной смазки в кранах, так как растворимость паров метилового спирта в смазке ничтожна, что мы имели возможность проверить в данном приборе непосредственно. Однако при изучении адсорбции других веществ с этой возможностью нужно считаться и в этом случае необходимо заменить краны k_1— k_4 сухими кранами без смазки [15] или обычными ртутными затворами с предохранительными тампонами из золотой фольги.

Давление паров спирта измеряется двумя манометрами M_1 Мак Леода (на схеме показан только один) и U-образным ртутным манометром M_2. Оба манометра Мак Леода различаются диаметрами капилляров и позволяют измерять давление в двух частично перекрывающихся диапазонах. Точность измерения давления в интервале от 10^{-5} до 10^{-3} мм Hg не превышает нескольких процентов, в интервале от 10^{-2} мм она близка к 1 % и в интервале от 10 до 100 мм увеличивается до 0,1% *.

Измерения растяжения пружины весов производились при помощи катетометра, снабженного окулярным микрометром, позволявшим совершенно воспроизводимо измерять положение указателя весов с точностью до 2 делений барабана окулярмикрометра, разделенного на 100 частей.

В связи с тем, что поле зрения трубы катетометра составляло около 8 мм, мы применили специальное отсчетное приспособление, позволяющее сохранить одинаковую абсолютную точность измерения во всем рабочем диапазоне весов. Устройство этого приспособления показано на рис. 4. Стеклянная подвеска V, несущая весы, оканчивается снизу шкалой S, сделанной из куска термометрической шкалы, а сверху снабжена петлей, надеваемой на крючок стеклянного цилиндра Z, (рис. 3), опирающегося на внутренний кольцевой выступ трубы дозера. Стеклянная нить, на которой висит адсорбент a, в средней своей части имеет указатель T, сделанный из куска тонкой платиновой проволоки. При растяжении или сокращении пружины указатель скользит параллельно краю шкалы, причем расстояние между ними не превышает 1 мм, и поэтому они всегда одновременно видны в поле зрения трубы на фоне ярко освещенного матового стекла. Расстояние между штрихами шкалы были измерены в делениях окулярмикрометра, а положение указателя отсчитывалось от того или иного штриха. Катетометр был установлен так, что отсчетные приспособления обоих дозеров находились в фокусе зрительной трубы, и для перехода от измерений по одному дозеру к измерениям по другому достаточно было повернуть катетометр на некоторый угол.

3. Проведение опыта. После спайки всего прибора производится измерение объема ампулы A до метки m (рис. 3) по воде. Затем вода удаляется, и после просушивания в ампулу через ее верхний отросток f вводится трубка l, сделанная из перфорированной платиновой фольги и предназначенная для ускорения установления адсорбционного равновесия. Навеска сульфата бария вводится при помощи особой воронки в кольцевой зазор между платиновой трубкой и боковыми стенками ампулы, после чего отросток f запаивается.

* В некотором интервале давлений в качестве манометров могут быть использованы сами дозеры. Если ввести в систему калибрированный сосуд, сообщаемый с ампулой A в процессе установления равновесия, то, закрывая кран k_1 после установления равновесия и собирая вещество из этого сосуда на дозер, мы можем определить плотность пара и, следовательно, его давление с точностью порядка 1% при давлении 0,1 мм Hg и с точностью 0,1% при давлении в 1 мм Hg.

Эвакуирование адсорбента в A производится через кран k_4 при нагревании до 280° до вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ мм Hg. После охлаждения в ампулу A вводится некоторое количество паров спирта, который затем откачивается сперва при комнатной температуре и окончательно при 280°. Такая «промывка» адсорбента повторяется два раза. При охлаждении в системе получается вакуум «прилипания», после чего кран k_1 закрывается. Подобным же образом производится очистка адсорбентов обоих дозеров, причем в этом случае откачка ведется при 420°. Затем в макродозер вводится некоторое количество паров метилового спирта; уголь микродозера насыщается спиртом из макродозера. Количество метилового спирта, вводимого на уголь дозера, не должно превышать 30—50% от веса этого угля, так как в противном случае требуется очень глубокое охлаждение для переведения всего вещества из газовой фазы на адсорбент.

Ампула с адсорбентом была помещена в термостат, температура которого поддерживалась с точностью $\pm 0{,}1°$ *.

Опыт начинается с медленного охлаждения нижней части трубки дозера D при помощи сосуда Дьюара E, содержащего ацетон, охлаждаемый твердой углекислотой. При охлаждении дозера пары спирта из манометрического пространства, соединительных трубок и трубки D постепенно адсорбируются на адсорбенте a. При быстром охлаждении значительная часть паров спирта сперва конденсируется на поверхности нижней части трубки D, однако по мере охлаждения угля происходит довольно быстрая перегонка спирта на адсорбент a вследствие более низкого давления пара спирта над углем. Обычно температуру охлаждающей смеси приходится понижать до —40, —60°.

Давление в системе, периодически контролируемое манометром M_1, постепенно падает и через 20—30 мин. во всей системе устанавливается давление, соответствующее упругости пара спирта над углем при температуре охлаждающей смеси. За процессом перегонки вещества со стенок на уголь дозера удобнее всего наблюдать при помощи трубы катетометра. При охлаждении угля указатель весов некоторое время непрерывно смещается, а затем останавливается в определенном положении. Это положение измеряется окулярмикрометром, и через 5 и 10 мин. производится два контрольных отсчета. Как правило, контрольные отсчеты совпадают с первым отсчетом с точностью до 1—2 делений. Отсчеты начинают после того, как давление в системе понизится до $\sim$0,01 мм. В описываемом приборе суммарный объем дозера D, манометров и соединительных трубок составлял около 600 см^3, а поэтому количество спирта, остающееся при давлении 0,01 мм Hg в этом объеме при комнатной температуре, не превышает $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ г, что соответствует всего лишь одному делению окулярмикрометра, т. е. лежит в пределах точности отсчета по микродозеру. Поэтому этим количеством вещества в объеме мы можем пренебречь и считать, что весь спирт собран на весах микродозера. При наличии каких-либо сомнений достаточно удалить холодильную смесь и продолжать наблюдения за указателем весов. В этом случае в первую очередь прогреваются стенки трубки D, и если на их поверхности оставалось некоторое количество вещества, то оно будет перегоняться на охлажденный уголь и мы заметим дополнительное растяжение спирали весов. Однако приобретенный нами опыт говорит о том, что этот способ проверки является излишним и описанный выше метод контроля совершенно достаточен.

Последовательность дальнейших операций уже была описана при изложении принципа метода, поэтому повторять ее мы не будем.

В описываемых опытах объем мертвого пространства был равен 44,1 см^3 и поправка, известная с точностью до 2% и пропорциональная давлению, составляла при наибольшем давлении (95 мм Hg) всего 2,5% от величины адсорбции.

Последующие впуски паров спирта на адсорбент A производятся совершенно таким же способом. Когда равновесное давление в ампуле A вырастает настолько, что количество вещества на микродозере оказывается недостаточным для создания в промежуточной части прибора давления, превышающего равновесное, дальнейшие впуски спирта производятся с макродозера. Техника проведения опыта в этом случае ничем не отличается от описанной выше.

Аналогичным образом проводятся и десорбционные измерения. Предварительно описанным способом взвешивается при закрытом кране k_1 все вещество, находящееся в системе. Затем при открытом кране k_3 охлаждающую смесь удаляют и в манометрической части создают давление несколько меньшее того равновесного давления, которое мы хотим получить в результате десорбции. После этого закрывают кран k_3, открывают кран k_1 и выжидают установления равновесия, а затем закрывают кран k_1, открывают кран k_3 и все вещество снова собирают на весах дозера. Разность двух отсчетов по весам дает величину десорбции.

Для характеристики метода мы можем указать, что описанный прибор эквивалентен адсорбционным весам, допускающим нагрузку в 1 г и обладающим чувствительностью $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ г.

---

* В опытах при 20° параллельно с измерениями адсорбции проводились измерения теплот адсорбции, и поэтому ампула A находилась в чувствительном адиабатическом калориметре, температура которого поддерживалась во время опыта с точностью $\pm 0{,}001°$. Результаты этих измерений, проведенных совместно с А. В. Киселевым и его сотрудниками, будут сообщены в другом месте.

4. Полученные экспериментальные данные. Измерения адсорбции паров метилового спирта на $BaSO_4$ проведены при 20° в интервале относительных давлений p/p_0 от 0 до 1 [16] и при 50° в интервале p/p_0 от 0 до 0,1. Результаты этих измерений представлены графически на рис. 5 для 20° и на рис. 6 для 50°, причем экспериментальные точки отмечены кружками (черные кружки изображают десорбционные точки). По оси абсцисс отложены величины $p/p_0 \cdot 10^n$. Кривые *1—5* рис. 5

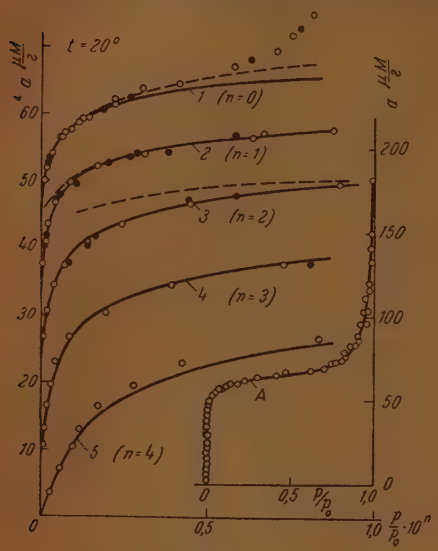


Рис. 5

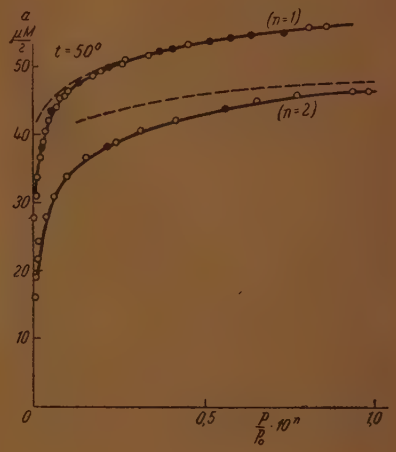


Рис. 6

представляют одну и ту же изотерму адсорбции, причем при переходе от кривой *1* к кривой *2* и т. д. масштаб по оси абсцисс соответственно увеличивается в 10 раз. По оси ординат отложена адсорбция a в микромолях на 1 г (μ М/г). Отметим, что даже для первой точки кривой *5* адсорбция измерена с точностью 0,5%. Во всей области относительных давлений $h = p/p_0$ адсорбция полностью обратима; точки, измеренные при десорбции, прекрасно совпадают с адсорбционными точками. Воспроизводимость результатов повторных измерений адсорбции оказывается практически полной. Кривая *A* на рис. 5 изображает всю изотерму адсорбции при 20°, измеренную в интервале h от 0 до 1.

III. Обсуждение результатов

1. Общий вид экспериментальных изотерм адсорбции. Общий вид изотермы адсорбции (это относится в основном к двадцатиградусной изотерме), а также изложенные выше соображения о вероятной величине удельной поверхности адсорбента позволяют утверждать, что в данном случае вплоть до относительных давлений около 0,5 мы имеем дело с мономолекулярной адсорбцией.

Наблюдающийся при более высоких относительных давлениях дальнейший рост адсорбции может быть для непористого адсорбента сведен к трем факторам: a) дальнейшее уплотнение мономолекулярного слоя, b) образование второго и последующих адсорбционных слоев, c) капиллярная конденсация в промежутках между отдельными кристалликами. Определить роль каждого из этих трех факторов в отдельности в настоящее время, повидимому, невозможно. Во всяком случае можно утверждать,

что если для системы $BaSO_4 - CH_3OH$ и имеет место полимолекулярная адсорбция, то образование второго слоя завершается лишь при относительном давлении $\sim 0{,}98$, третьего — при $\sim 0{,}99$ и т. д. Другими словами, образование многих молекулярных слоев возможно только в непосредственной близости к насыщению.

Представляется интересным сопоставить полученные экспериментальные данные с существующими теоретическими концепциями.

Для этой цели мы попробовали прежде всего выразить «мономолекулярную» часть изотермы при помощи уравнения Лэнгмюра. Расчет показал, однако, что только в очень узком интервале относительных давлений (от 10^{-5} до 10^{-4}) экспериментальные данные удается представить уравнением лэнгмюровского типа. Это обстоятельство, как нам кажется, лишний раз указывает, что даже в простейших случаях физической адсорбции мы обычно не имеем дела с лэнгмюровским механизмом в чистом виде.

Если представить экспериментальные данные по Гаркинсу и Юра [17] в координатах ($\lg h$, a^{-2}), то в области, соответствующей плотному монослою, удается выделить прямолинейный участок изотермы адсорбции.

Ввиду недостатка места мы не приводим графика по Гаркинсу и Юра. Вместо этого на рис. 5 и 6 пунктиром проведены изотермы адсорбции, вычисленные по уравнению этих авторов:

$$\lg h = B - Aa^{-2} \tag{1}$$

с параметрами A и B, найденными графическим путем. Отсутствие в литературе данных о значении константы $k = s/\sqrt{A}$, где s — удельная поверхность и A параметр в уравнении (1), для метилового спирта лишает нас возможности оценить удельную поверхность $BaSO_4$ по так называемому относительному методу Гаркинса и Юра. Ввиду того, однако, что накопление экспериментального материала по этому методу крайне желательно, мы вычислили эту константу, считая удельную поверхность известной и равной 7 м²/г. Таким образом, для CH_3OH при 20° константа k равна $6{,}8 \cdot 10^{-2}$ м²/μМ (адсорбция выражена в микромолях на грамм, а удельная поверхность в м²/г).

Выполнение в указанном интервале относительных давлений уравнений (1) в соответствии с обычной интерпретацией этого уравнения является, с нашей точки зрения, добавочным аргументом в пользу того, что адсорбция в этом интервале имеет мономолекулярный характер.

Интересно сопоставить также наши данные с концепцией Брунауера, Эмметта и Теллера [5], постулировавшими, как известно, наличие полимолекулярной адсорбции при любых значениях относительного давления.

В нашем случае, вследствие непористой однородной поверхности и отсутствия фазовых переходов в адсорбционном слое (см. ниже), физическая картина, лежащая в основе теории этих авторов, должна была бы реализоваться наиболее точно, однако ни в какой области относительных давлений не удается выразить экспериментальные данные уравнением вида*:

$$\frac{h}{a(1-h)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} h. \tag{2}$$

Хотя на основании этого пока единичного факта было бы преждевременным делать далеко идущие выводы о справедливости всей концепции Брунауера, Эмметта и Теллера, однако следует отметить, что во всяком

* Здесь уместно указать также на неотмеченное ранее обстоятельство, что для S-образной кривой, выражаемой уравнением (2), абсцисса точки перегиба должна быть менее 0,25. Так как точка перегиба в нашем случае лежит при $h > 0{,}25$, то неприменимость уравнения (2) очевидна и без построения изотермы в координатах ($h/a(1-h)$, h).

случае изученная система является примером, весьма благоприятным для их теории и тем не менее противоречащим ей.

2. Уравнение состояния вещества в адсорбционном слое и уравнение изотермы адсорбции. Для суждения о состоянии вещества в адсорбированном слое мы провели графическое интегрирование уравнения Гиббса по методу Бэнхэма [18] и представили полученные экспериментальные данные при 20° в виде зависимости πs от ω/s, где π — двумерное давление адсорбированного слоя, s — удельная поверхность адсорбента и ω — площадка, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое*.

Как известно, двумерное давление π вещества, адсорбированного на твердом адсорбенте, по Бэнхэму выражается уравнением:

$$\pi = \frac{RT}{s} \int_0^h \frac{a}{h}\, dh, \qquad (3)$$

где a — величина адсорбции и $h = p/p_0$ — относительное давление. Если удельная поверхность s адсорбента неизвестна, то мы можем вы-

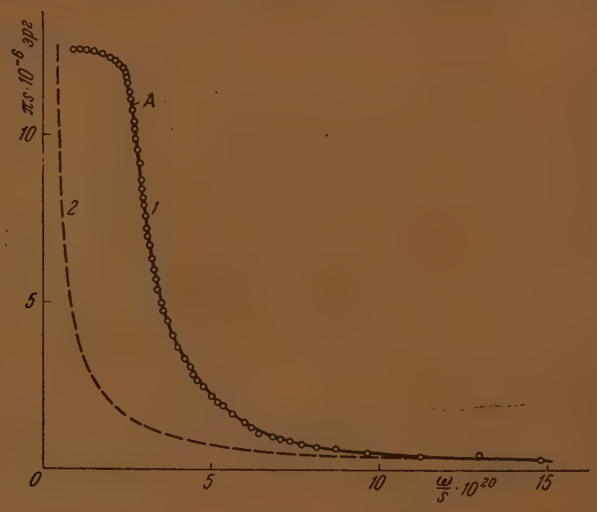


Рис. 7

числить только произведение πs. В этом случае из опыта мы можем получить не значения ω, а только отношения $\omega/s = 1/aN$.

Результаты вычислений по уравнению (3) отмечены кружками на кривой *1* рис. 7. Пунктирная кривая *2*, проведенная на том же рисунке, соответствует изотерме двумерного идеального газа $\pi\omega = kT$ для 20°. Реальная изотерма состояния (кривая *1*) в области предельно разреженного адсорбционного слоя сливается с изотермой идеального газа (первая измеренная точка, не отмеченная на рисунке, лежит при $\omega = 52 \cdot 10^{-20}$, что при $s = 7$ м²/г соответствует площадке $\omega \approx 4 \cdot 10^2$ Å² на молекулу).

С ростом концентрации молекул в поверхностном слое реальная изотерма начинает отклоняться от идеальной. Эти отклонения, обусловленные силами отталкивания между адсорбированными молекулами, быстро

* Во всем последующем изложении мы рассматриваем зависимость $\pi s = f(\omega/s)$ в общем виде. Для получения конкретных значений двумерного давления π и площадки на молекулу ω достаточно ввести удельную поверхность $s = 7$ м²/г.

растут, достигают максимума и затем после точки A начинают уменьшаться. Участок кривой после точки A соответствует, повидимому, началу полимолекулярной адсорбции. Реальная изотерма во всей области значений ω/s имеет непрерывную первую производную, и на основании этого мы можем считать, что в данном случае в адсорбционном слое отсутствуют двумерные фазовые превращения. Тщательное исследование области самых низких давлений не обнаружило вертикального участка на изотерме адсорбции [19], что свидетельствует об отсутствии двумерной конденсации метилового спирта в поверхностном слое. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с адсорбционным газовым слоем выше двумерной критической температуры.

Попытки применить известные в литературе уравнения состояния двумерного слоя к рассматриваемому случаю не привели к положительным результатам, и поэтому мы попытались применить в данном случае наиболее общую форму уравнения состояния реального газа и получить соответствующее уравнение для изотермы адсорбции.

Если в качестве уравнения состояния двумерного реального газа воспользоваться двумерным аналогом уравнения состояния, предложенного Кизомом и Каммерлинг-Оннесом [20] для трехмерного газа, то мы можем написать

$$\pi\omega = kT\left(1 + \frac{B}{\omega} + \frac{C}{\omega^2} + \frac{D}{\omega^3} + \ldots\right), \tag{4}$$

где π и ω имеют прежнее значение, а величины B, C, D... представляют собой второй, третий и т. д. двумерные вириальные коэффициенты.

Вводя $\Gamma = 1/\omega$, где Γ представляет адсорбцию в числе молекул на 1 см^2, получим:

$$\pi = kT\Gamma(1 + B\Gamma + C\Gamma^2 + D\Gamma^3 + \ldots). \tag{5}$$

Если подставить это значение π в уравнение Гиббса

$$\Gamma = \frac{1}{kT}\frac{d\pi}{d\ln p} = \frac{1}{kT}\frac{d\pi}{d\ln h}, \tag{6}$$

то после необходимых преобразований мы можем получить уравнение изотермы адсорбции в следующем виде:

$$\ln(\Gamma/h) = \ln H - 2B\Gamma - \frac{3}{2}C\Gamma^2 - \frac{4}{3}D\Gamma^3 - \ldots, \tag{7}$$

где H — постоянная. Отметим, что аналогичное уравнение для изотермы адсорбции было выведено Вилкинсом на основании статистико-термодинамических соображений [21].

Дифференцируя уравнение (7) по Γ, получим:

$$\frac{d\ln\Gamma/h}{d\Gamma} = -2B - 3C\Gamma - 4D\Gamma^2 - \ldots$$

и, полагая $\Gamma = 0$, найдем следующее выражение для второго двумерного вириального коэффициента B:

$$B = -\frac{1}{2}\left(\frac{d\ln\Gamma/h}{d\Gamma}\right)_{\Gamma\to 0}. \tag{8}$$

Если принять, что для газового состояния адсорбированной фазы на однородной поверхности в начальной области изотермы адсорбции, т. е. при $\Gamma \to 0$, с точностью до величин второго порядка малости соблюдается закон Генри, то $(\Gamma/h) = H$. Поэтому и $(\ln \Gamma/h)_{\Gamma \to 0} = \text{const}$, а следовательно, $\left(\frac{d \ln \Gamma/h}{d\Gamma}\right)_{\Gamma \to 0} = 0$. Отсюда вытекает, что в этом случае $B = 0$, т. е. второй вириальный коэффициент в уравнении состояния двумерного газового адсорбционного слоя равен нулю. Теперь мы можем придать уравнениям (5) и (7) следующий вид:

$$\pi = kT\Gamma + kTC\Gamma^3 + kTD\Gamma^4 + \ldots \tag{9}$$

и

$$\ln \Gamma/h = \ln H - \frac{3}{2} C\Gamma^2 - \frac{4}{3} D\Gamma^3 - \ldots \tag{10}$$

Уравнение (9) представляет собой уравнение состояния двумерного реального газа на однородной поверхности выше двумерной критической температуры, а выражение (10) — соответствующее ему уравнение изотермы адсорбции.

Для проверки применимости уравнений (9) и (10) к нашим экспериментальным данным попробуем ограничиться в обоих уравнениях первыми двумя членами, пренебрегая членами с высшими степенями Г. В этом случае уравнение изотермы адсорбции примет следующий вид:

$$\ln \Gamma / h = \ln H - \frac{3}{2} C\Gamma^2, \tag{11}$$

а для уравнения состояния мы получим выражение:

$$\pi = kT\Gamma + kTC\Gamma^3 \tag{12}$$

или

$$\left(\pi - \frac{kTC}{\omega^3}\right) \omega = kT. \tag{13}$$

Очевидно, что в координатах ($\lg \Gamma/h$, Γ^2) уравнение (11) должно изображаться прямой линией. Для целей проверки удобнее представить уравнение (11) в несколько ином виде:

$$\ln a / h = B - Aa^2, \tag{14}$$

где a — адсорбция в μМ/г.

На рис. 8 наши экспериментальные данные представлены в координатах ($\lg a/h$, a^2). Кривая *1* соответствует измерениям при 20°, кривая *2* — измерениям при 50°. В обоих случаях экспериментальные точки в широком интервале дают очень хорошую линейную зависимость. Резкое отклонение кривой *1* вправо соответствует переходу к полимолекулярной адсорбции.

Через экспериментальные точки на рис. 8 были проведены прямые и по отрезку на оси и угловому коэффициенту были определены параметры A и B уравнения (14) для обеих температур. Для 20° $A = 9{,}88 \cdot 10^4$ (г/μМ)^2, $B = 6{,}16$; для 50° $A = 8{,}95 \cdot 10^{-4}$ (Г/μМ)^2 и $B = 5{,}56$.

Пользуясь этими значениями параметров, мы вычислили для ряда значений a соответствующие значения h для 20 и 50°. Сплошные кривые на рис. 5 и 6 проведены по этим вычисленным точкам. Таким образом, для частного случая адсорбции паров метилового спирта на $BaSO_4$ уравнение (14) прекрасно выполняется в широком интервале относительных давлений.

Сравнение сплошных и пунктирных кривых рис. 5 и 6 показывает, что уравнение (14) шире охватывает экспериментальные данные в области мономолекулярной адсорбции, чем уравнение (1) Гаркинса и Юра.

Во всей литературе по адсорбции имеется весьма мало материала, относящегося к адсорбции на вполне однородной поверхности при температурах, выше критической. Этим условиям, повидимому, удовлетворяют данные, полученные Босвортом [22] по адсорбции паров уксусной кислоты на поверхности ртути в интервале от 20 до 100°. Уравнение (14) оказывается прекрасно соблюдающимся в этом случае.

Для проверки уравнения состояния (11) его удобнее представить в форме:

$$\pi s = \frac{kT}{\omega/s} + \frac{c}{(\omega/s)^3}, \tag{15}$$

где параметр c, определенный для 20° из параметра A уравнения (14), равен $1{,}65 \cdot 10^{-58}$ эрг.

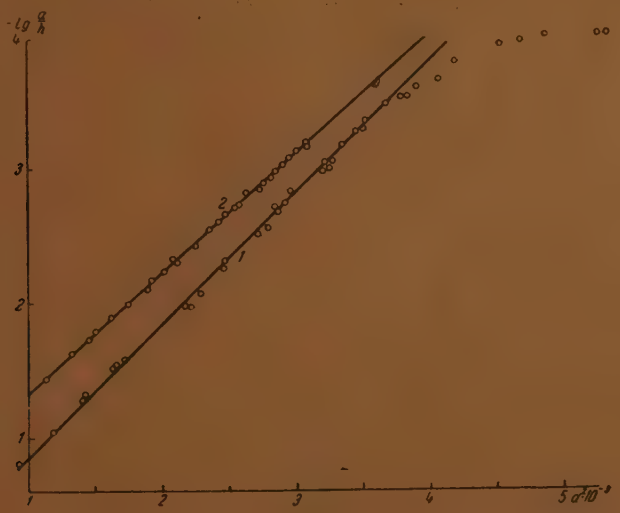


Рис. 8

Сплошная кривая, проведенная на рис. 7, построена по уравнению (15), откуда видно, что это уравнение находится в полном согласии с величинами πs, полученными путем графического интегрирования по методу Бэнхэма.

Таким образом, уравнение состояния (12) и уравнение изотермы адсорбции (11) прекрасно подтверждаются экспериментальным материалом и это в значительной степени оправдывает ограничения, наложенные на более общие уравнения (9) и (10).

3. Дифференциальные теплоты адсорбции. Наличие в наших измерениях изотерм адсорбции для двух различных температур, очевидно, дает возможность вычислить для данного случая дифференциальные теплоты адсорбции.

Так как для всей области относительных давлений, для которых измерены две изотермы адсорбции, экспериментальные данные очень хорошо могут быть выражены уравнением (14), причем параметры этого уравнения известны для обеих температур, то может быть найдено аналитическое выражение для дифференциальной теплоты адсорбции.

В самом деле, комбинируя уравнения (14) с уравнением Клаузиуса — Клапейрона, можно написать

$$q_d \approx \frac{2{,}3RT^2}{\Delta T}\left(-\Delta B + \Delta A a^2\right) + \lambda, \tag{16}$$

где q_d —дифференциальная теплота адсорбции, а λ — молярная теплота конденсации. Подставляя в это уравнение численные значения, мы получим.

$$q_d \cong [14400\,(0{,}6 - 0{,}9310^{-4}a^2) + \lambda]\ \text{кал/моль}, \qquad (17)$$

где a выражено в микромолях на грамм.

На рис. 9 представлена графически кривая, вычисленная по уравнению (17).

Следует отметить, что сравнение величин, вычисленных по уравнению (17), с непосредственными калориметрическими измерениями, произведен-

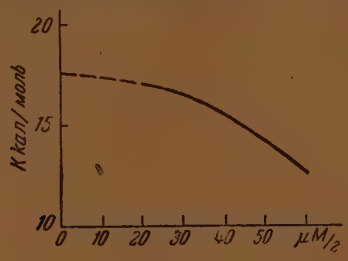


Рис. 9

ными в нашей совместной работе * с А. В. Киселевым и его сотрудниками приводит к хорошему согласию.

Интересно сопоставить также эти данные с результатами теоретических вычислений энергий адсорбции.

Для системы $BaSO_4$— CH_3OH такой расчет был произведен Б. В. Ильиным [23]. Считая в данном случае, что весь энергетический эффект может быть приписан силам электростатической природы, и пренебрегая эффектами взаимодействия между молекулами адсорбированного вещества и воздействием соседних ионов, Ильин нашел, что электростатическая работа адсорбции CH_3OH на $BaSO_4$ равна ~ 30 ккал/моль. Экстраполяция кривой на рис. 9 к нулю (что соответствует отсутствию взаимодействия между адсорбированными молекулами) приводит нас к величине ~ 20 ккал/моль.

Учитывая приближенный характер расчетов адсорбционных сил, следует признать это согласие удовлетворительным и подтверждающим точку зрения Ильина о том, что в данном случае основная роль в энергии адсорбции может быть приписана электростатическому эффекту.

Авторы выражают свою глубокую признательность акад. М. М. Дубинину, проф. Б. В. Ильину и А. В. Киселеву за их постоянный интерес к этой работе, ценные советы и интересные дискуссии.

Выводы

1. Предложен новый метод измерения адсорбции паров на твердых адсорбентах.

2. Проведены измерения адсорбции паров CH_3OH на $BaSO_4$ при 20 и 50°.

3. Показано, что примененный адсорбент является непористым.

4. Экспериментальные данные по адсорбции сопоставлены с существующими теориями адсорбции.

5. Показан мономолекулярный характер адсорбции вплоть до $p/p_0 \approx \approx 0{,}5$. Установлено, что в области полимолекулярной адсорбции образование большого числа слоев наблюдается лишь в непосредственной близости к насыщению.

* Эти результаты будут опубликованы отдельно.

6. Рассмотрено уравнение состояния реального двумерного газа выше двумерной критической температуры и соответствующее ему уравнение изотермы адсорбции. Показано, что это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными.

7. Вычислены дифференциальные теплоты адсорбции CH_3OH на $BaSO_4$.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
30. I. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, **55**, 741, 1947.
2. А. А. Титов, Об адсорбции газов углем, М., 1910.
3. W. Orr, Proc. Roy. Soc., A **173**, 349, 1939.
4. W. D. Harkins and G. Jura. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1962, 1944.
5. Обзор экспериментальных методов см., например, С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, М. 1948.
6. J. W. McBain and A. M. Bakr. J. Amer. Chem. Soc., **48**, 690, 1926.
7. J. W. McBain and H. G. Tanner, Proc. Roy. Soc., A **125**, 579, 1929.
8. H. M. Barrett, A. W. Birnie and M. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2839, 1944.
9. Б. В. Ильин, С. В. Брагин и А. А. Леонтьева, ЖЭТФ, **6**, 1155, 1936.
10. П. П. Веймарн, Изв. СПб горного института, **1**, 1906.
11. Б. В. Дерягин, ДАН, **53**, 627, 1946.
12. А. В. Киселев, Т. С. Киселева, ДАН, **59**, 100, 1948.
13. G. E. Boyd and H. K. Livingston, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2383, 1942.
14. L. A. Wooten and C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 113, 1943.
15. См., например, E. Topanelian, jr. and. N. D. Coggeshall, Rev. Sci. Instr., **17**, 38, 1946.
16. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, **58**, 1061, 1947.
17. W. D. Harkins and G. Jura, J. Chem. Phys., **12**, 112, 1944.
18. D. H. Bangham and R. I. Razouk. Trans. Faraday Soc., **33**, 1463, 1937.
19. G. Jura, E. H. Loeser, R. P. Basfort, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **14**, 117, 1946.
20. См., например, R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939, 275.
21. F. J. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A **164**, 496, 1938.
22. R. S. L. Bosworth. Trans. Faraday Soc., **35**, 1349, 1939.
23. Б. В. Ильин, ДАН, **56**, 269, 1947.

АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ*

II. СПИРТЫ НА ГРАНИЦЕ ДИФЕНИЛАМИН — ВОЗДУХ

Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов, Г. Л. Старобинец

Принято считать, что поверхностно-активные вещества на границе раздела раствор — воздух образуют мономолекулярные слои. При этом асимметричные молекулы одноосновных органических кислот, спиртов, аминов и ряда других веществ в насыщенном монослое ориентированы вертикально [2]. Вычисление адсорбции производится из уравнения Гиббса выведенного в предположении, что граница раздела представляет собой пленку или слой с определенными и поддающимися определению свойствами. Этот слой находится в термодинамическом равновесии с объемной фазой [3]. Следовательно, причины, вызывающие отклонение поведения раствора от идеального, должны влиять на состав и строение поверхностного слоя.

На границе водный раствор — воздух перечисленные выше вещества обладают высокой поверхностной активностью и поверхностный слой достигает насыщения при сравнительно низкой концентрации поверхностно-активного вещества в объеме. Поэтому отклонение поведения раствора от идеального не особенно значительно. К тому же в большинстве работ по экспериментальным данным вычислялись значения адсорбции только для разбавленных растворов, максимальное же значение адсорбции определялось экстраполяцией.

Представляет интерес исследование систем, в которых поверхностно-активное вещество обладает сравнительно небольшой поверхностной активностью. В этих условиях легче отметить наличие более сложных соотношений, чем это следует из представлений Лэнгмюра, которые, как нам кажется, не имеют вполне общего значения. В качестве растворителя удобен для этой цели дифениламин, имеющий $\sigma_{80^\circ} = 37{,}7\ \frac{\text{дин}}{\text{см}}$, $DK = 2{,}9$ и температуру плавления 54° С. В данной работе рассмотрена поверхностная активность в упомянутом растворителе нескольких спиртов алифатического ряда, а также бензилового спирта и циклогексанона. Поверхностное натяжение измерялось методом максимального давления пузырьков в приборе Ребиндера. Измерения были проведены с растворами этилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, изоамилового, октадецилового, бензилового спиртов и циклогексанона. Все препараты соответственно очищались и определялись их константы: температура кипения, показатель преломления, плотность, поверхностное натяжение. Эти определения показали достаточную чистоту примененных реактивов. Наиболее простой способ определения термодинамической активности — ее вычисление по точкам замерзания растворов. Работая вблизи температуры плавления растворителя, можно пренебречь поправками на теплоту разбавления. Вычисление проводится, исходя из соотношения:

$$\ln a_1 = -\frac{L_0}{RT^{\circ 2}}\theta - \frac{\theta^2}{T^{\circ 2}}\left[\frac{L_0}{RT^\circ} - {}^1/_2\frac{C^L - C^s}{R}\right], \qquad (1)$$

* См. [1].

где a_1 — активность растворителя в точке замерзания растворов. За стандартное состояние принято состояние чистого жидкого растворителя; L_0— молярная теплота плавления чистого растворителя при точке плавления T°; $\theta = T^\circ - T$ — понижение температуры замерзания; C^L и C^s — молярные теплоемкости чистой жидкости и чистого твердого растворителя при постоянном давлении. Формула точна, если можно пренебречь членами, содержащими $\left(\frac{\theta}{T^0}\right)^3$ и более высокого порядка [4, 5]. В нашем случае сумма их не превышала 1% от величины $ln a_1$ и поэтому в расчет не принималась. Для дифениламина:

$$T^\circ = 53{,}4^\circ\,\text{C},\ \Delta H_{T^\circ} = L_0 = 17{,}86\,\frac{\text{килоджоуль}}{\text{моль}} = 4280\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}},$$

$$\Delta C_p = 58\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

Подставляя в уравнение (1) эти числовые значения получаем следующую формулу для вычисления активности растворов в дифениламине:

$$\ln a_1 = -0{,}02066\cdot\theta + 0{,}00007497\cdot\theta^2. \qquad (2)$$

Как видно из уравнения (2), активность растворителя вполне определяется понижением точки замерзания растворов. При больших разведениях член $\frac{\theta^2}{T^{\circ 2}}$ мал, а $a_1 \approx N_1$ и приближенно имеем:

$$\ln a_1 = \ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -\frac{L_0}{RT^{\circ 2}}\theta.$$

Разлагая $\ln(1 - N_2)$ в ряд по степеням N_2 и пренебрегая членами порядка, выше первого, получаем:

$$N_2 = \frac{L_1}{RT^{\circ 2}}\theta = K\theta.$$

Последнее соотношение использовал Таубман [6]. Нам представляется, что его расчеты недостаточно точны. За отсутствием в его работе цифровых данных их нельзя оценить.

Вычисления активности растворенного вещества по активности растворителя возможно несколькими способами. По соображениям, которые мы предполагаем изложить позже, вычисления активности растворенного вещества проводились по формуле

$$\ln f_1 = -\int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1}\, d\ln f_2,$$

где $f_1 = \frac{a_1}{N_1}$, $f_2 = \frac{a_2}{N_2}$ — коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества [7]. Зная приращение $\ln f_1$, соответствующее приращению N_2, находилось приращение $\ln f_2$. В виде примера в табл. 1 приводится вычисление активности изобутилового спирта.

На рис. 1—8 приведены кривые $\Delta\sigma - a_2$ и $\Delta\sigma - N_2$ для всех исследованных веществ

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma;$$

σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, σ — поверхностное натяжение раствора.

На каждом рисунке даны кривые $\Delta\sigma - a_2$ и $\Delta\sigma - N_2$ для одного и того же вещества. Для удобства сравнения для a_2 выбран такой мас-

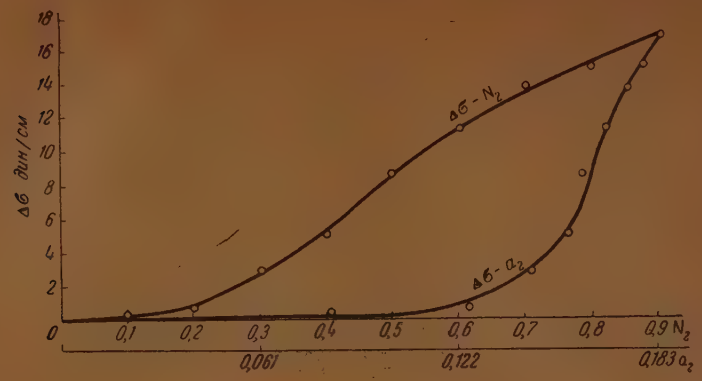


Рис. 1. Дифениламин — этиловый спирт

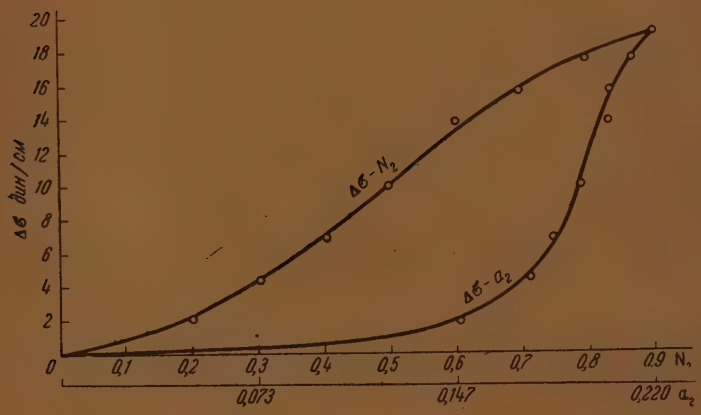


Рис. 2. Дифениламин — изопропиловый спирт

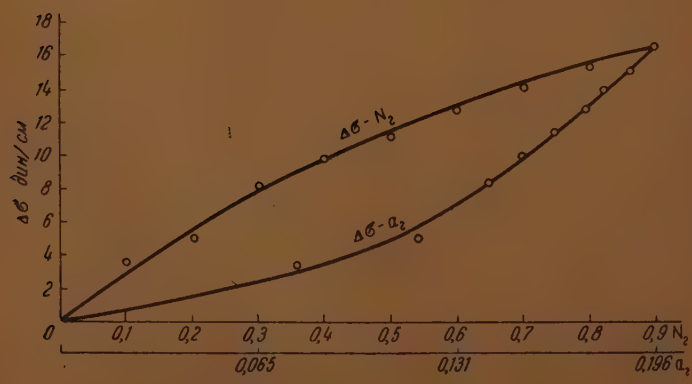


Рис. 3. Дифениламин — бутиловый спирт

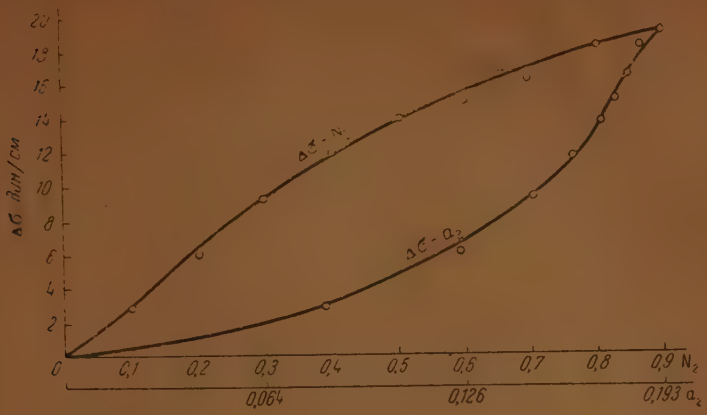


Рис. 4. Дифениламин — изобутиловый спирт

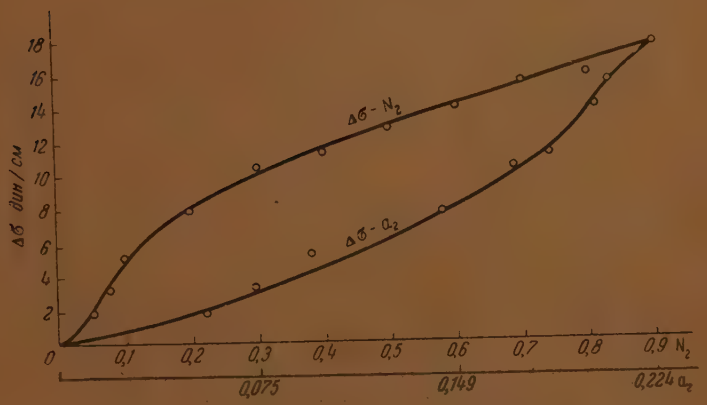


Рис. 5. Дифениламин — изоамиловый спирт

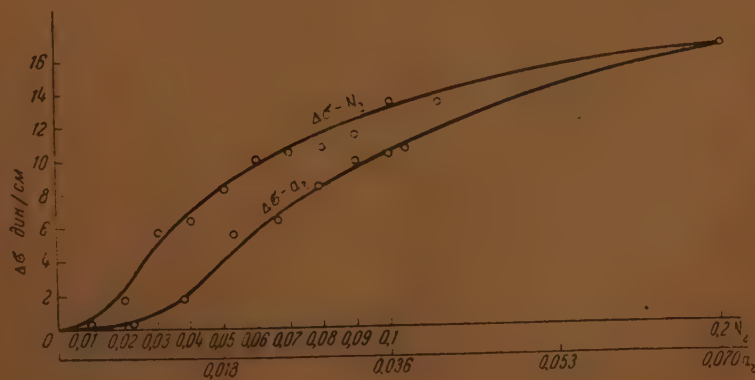


Рис. 6. Дифениламин — октадециловый спирт

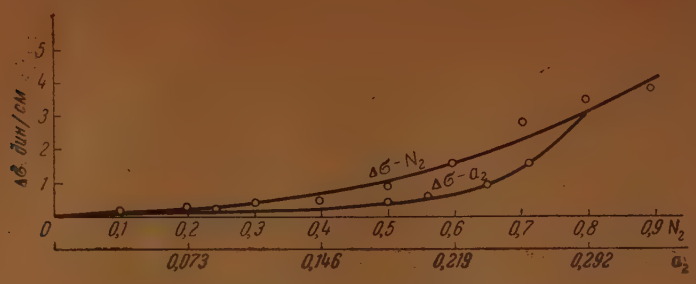


Рис. 7. Дифениламин — бензиловый спирт

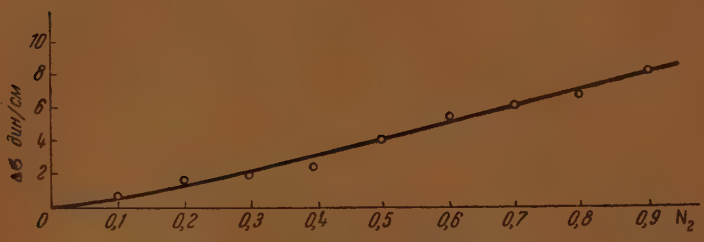


Рис. 8. Дифениламин — циклогексанон

Таблица 1

Вычисление термодинамической активности изобутилового спирта по точкам замерзания

N_2	θ	a_1	$f_1=\frac{a_1}{N_1}$	$\lvert\Delta\lg f_1\rvert$	N_2/N_1	N_2/N_1 — среднее	$\lvert\Delta\lg f_2\rvert$	$f_2=\frac{a_2}{N_2}$	a_2
0,1	4,7	0,909	1,010	0,0045	0,1111	0,0556	0,0810	0,830	0,083
0,2	8,2	0,849	1,061	0,0212	0,2500	0,1806	0,1174	0,633	0,127
0,3	11,0	0,804	1,149	0,0345	5,4285	0,3395	0,1016	0,501	0,150
0,4	13,3	0,769	1,282	0,0478	0,6667	0,5476	0,0873	0,410	0,164
0,5	15,1	0,745	1,489	0,0649	1,000	0,8334	0,0779	0,343	0,172
0,6	17,1	0,718	1,795	0,0812	1,500	1,250	0,0650	0,295	0,177
0,7	18,8	0,697	2,318	0,1110	2,333	1,917	0,0579	0,258	0,181
0,8	22,5	0,653	3,263	0,1485	4,000	3,167	0,0470	0,232	0,186
0,9	32,5	0,553	5,532	0,2293	9,000	6,500	0,0353	0,214	0,193

штаб, чтобы максимальное значение a_2 совпадало с максимальным значением N_2.

Как видим, кривые $\Delta\sigma - a_2$ резко отличаются от кривых $\Delta\sigma - N_2$. Особенно выражено это расхождение у низших спиртов. Расхождение кривых $\Delta\sigma - a_2$ и $\Delta\sigma - N_2$ показывает, насколько различны значения адсорбции, вычисленные с учетом и без учета термодинамической активности. Можно заметить, что при применении в расчетах непосредственно концентрации, а не термодинамической активности, во многих случаях

получается совпадение опытного материала с уравнением Лэнгмюра и с формулой Шишковского. Наш опытный материал, за исключением этилового, изопропилового и бензилового спиртов, также укладывается в эти формулы, хотя растворы и далеки от идеальных. Все кривые $\Delta\sigma - a_2$, за исключением кривой для октадецилового спирта, имеют глубокий S-образный изгиб, уменьшающийся в гомологическом ряду при переходе от низших спиртов к высшим. Результаты вычисленных значений адсорбции спиртов на границе раствор — воздух с помощью уравнения Гиббса

$$\Gamma = \frac{a_2}{RT}\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial a_2}$$

по кривым $\Delta\sigma - a_2$ приведены в табл. 2—9. Кроме объясненных выше в тексте обозначений в таблицах:

N_1, N_2 — молярные доли растворителя и растворенного вещества;
S — площадь, занимаемая молекулой;
Γ — адсорбция.

Таблица 2

Дифениламин—этиловый спирт

N_2	θ	a_1	a_2	$\Delta\sigma$	Γ	S
0,1	4,7	0,909	0,083	0,3	0,2	—
0,2	7,9	0,850	0,126	0,8	2,0	81,7
0,3	10,6	0,813	0,145	12,8	13,1	12,6
0,4	12,3	0,785	0,156	5,0	21,8	7,6
0,5	14,0	0,760	0,160	8,7	23,1	7,2
0,6	15,7	0,736	0,167	11,2	23,0	7,2
0,7	17,6	0,712	0,174	13,7	20,8	7,9
0,8	20,7	0,673	0,178	14,9	19,6	8,4
0,9	30,3	0,573	0,183	16,8	20,2	8,2

Таблица 3

Дифениламин—изопропиловый спирт

N_2	θ	a_1	a_2	$\Delta\sigma$	Γ	S
0,1	5,1	0,902	0,096	0,6	0,4	—
0,2	8,6	0,862	0,147	2,1	3,7	45,1
0,3	11,4	0,811	0,173	4,5	11,3	14,6
0,4	13,8	0,763	0,182	7,0	17,7	9,3
0,5	15,9	0,734	0,192	10,1	26,2	6,3
0,6	17,9	0,707	0,202	13,9	26,0	6,4
0,7	19,7	0,685	0,206	15,7	22,7	7,3
0,8	23,5	0,642	0,211	17,7	19,5	8,5
0,9	34,1	0,539	0,220	19,3	15,9	10,4

Таблица 4

Дифениламин — бутиловый спирт

N_2	θ	a_2	a_1	Δσ	Г	S
0,1	4,5	0,077	0,913	3,7	1,2	136
0,2	8,0	0,118	0,852	5,0	3,2	52,4
0,3	10,8	0,141	0,807	8,2	8,1	20,3
0,4	13,2	0,153	0,772	10,0	9,7	17,0
0,5	15,6	0,163	0,738	11,3	9,5	17,3
0,6	17,9	0,173	0,708	12,8	9,7	17,0
0,7	21,6	0,179	0,663	14,2	9,7	17,0
0,8	28,4	0,187	0,591	15,3	9,7	16,9
0,9	42,5	0,196	0,476	16,7	8,5	19,5

Таблица 5

Дифениламин — изобутиловый спирт

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	Г	S
0,1	4,7	0,909	0,083	2,9	1,6	104,0
0,2	8,2	0,849	0,127	6,0	4,3	38,1
0,3	11,0	0,804	0,150	9,3	9,1	18,1
0,4	13,3	0,769	0,164	11,9	12,6	13,1
0,5	15,1	0,745	0,177	13,9	15,9	10,4
0,6	17,1	0,718	0,172	15,0	20,0	8,3
0,7	18,8	0,697	0,181	16,4	22,1	7,5
0,8	22,5	0,653	0,186	18,2	15,1	10,9
0,9	32,5	0,553	0,193	19,2	9,3	17,8

Таблица 6

Дифениламин — изоамиловый спирт

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	Г	S
0,025	1,30	0,974	0,0310	0,2	0,4	492,0
0,050	2,55	0,949	0,0555	1,9	1,3	132,0
0,075	3,75	0,926	0,0732	3,2	1,8	91,2
0,100	5,0	0,903	0,0953	5,1	2,6	64,0
0,200	8,4	0,845	0,144	7,9	3,9	42,6
0,300	11,1	0,802	0,170	10,4	6,1	26,9
0,400	13,2	0,771	0,183	11,4	7,9	21,8
0,500	15,2	0,743	0,193	12,8	9,6	17,2
0,600	17,9	0,708	0,201	14,1	11,3	14,6
0,700	20,2	0,679	0,206	15,6	12,6	13,1
0,800	25,2	0,623	0,213	15,9	13,1	12,6
0,900	40,5	0,490	0,224	17,7	11,6	14,2

У спиртов алифатического ряда значение адсорбции проходит через максимум, который с удлинением углеводородной цепочки спирта уменьшается и сдвигается в сторону больших концентраций. У бензилового спирта значение адсорбции также проходит через максимум. Температуры

Таблица 7

Дифениламин — октадециловый спирт

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	Г	S
0,01	0,40	0,9918	0,0077	0,1	0,3	522,0
0,02	0,80	0,9836	0,0134	0,9	1,1	149,0
0,03	1,20	0,9756	0,0186	2,8	1,1	144
0,04	1,60	0,9676	0,0234	3,2	1,4	117
0,05	2,00	0,9598	0,0278	4,2	1,4	117
0,06	2,35	0,4530	0,0316	5,0	1,5	114
0,07	2,65	0,9460	0,0352	5,2	1,4	114
0,08	2,90	0,9424	0,0369	5,3	1,5	114
0,09	3,10	0,9386	0,0386	5,7	1,5	116
0,10	3,30	0,9368	0,0402	6,7	1,4	117
0,20	4,80	0,9071	0,0703	8,3	—	—

Таблица 8

Дифениламин — бензиловый алкоголь

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	Г	S
0,1	4,8	0,907	0,087	0,1	—	—
0,2	9,2	0,832	0,144	0,2	0,2	—
0,3	12,8	0,777	0,180	0,3	0,4	406
0,4	17,0	0,719	0,20[illegible]	0,55	0,8	218
0,5	21,9	0,662	0,232	0,95	1,8	[illegible]1,[illegible]
0,6	28,6	0,588	0,25[illegible]	1,7	4,6	35,6
0,7	36,0	0,529	0,271	2,7	5,2	31,8
0,8	50,6	0,456	0,292	3,3	3,0	55,5

Таблица 9

Дифениламин — циклогексанон

N_2	θ	a_1	Δσ	Г	S
0,1	5,3	0,898	0,8	0,288	573
0,2	11,2	0,795	1,6	0,578	286
0,3	18,0	0,706	2,0	5,893	185
0,4	27,8	0,597	2,6	1,23	134
0,5	40,4	0,491	4,0	1,63	101
0,6			5,4	2,17	76,0
0,7			6,2	2,78	59,4
0,8			6,9	3,46	47,7
0,9			8,2	4,06	40,7

замерзания растворов циклогексанона были замерены до $N_2 = 0{,}5$. В исследуемой области растворы по своему поведению не отличались от идеального. Значение адсорбции в растворах с $N_2 > 0{,}5$ производились в предположении, что растворы сохраняют свою идеальность и при более высо-

ких концентрациях. Максимальные площади вычислялись по кривым $\Delta\sigma - S$ (рис. 9). Излом кривых у четырех низших спиртов, возможно, говорит о переходе адсорбционного слоя из одного состояния в другое. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, уменьшается при переходе к низшим членам гомологического ря-

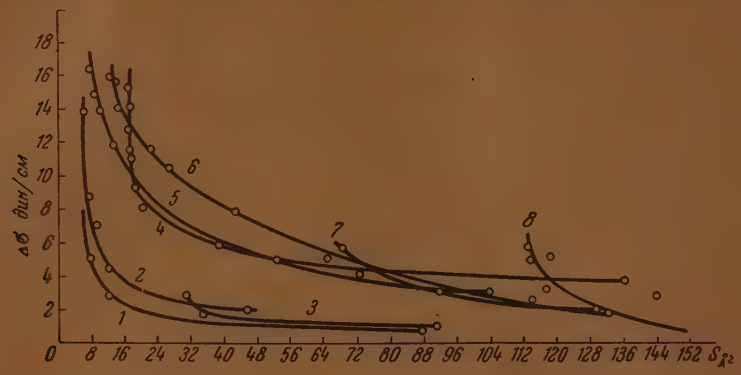


Рис. 9. *1* — этиловый спирт; *2* — изопропиловый спирт; *3* — бензиловый спирт; *4* — бутиловый спирт; *5* — изобутиловый спирт; *6* — изоамиловый спирт; *7* — циклогексанон; *8* — октадециловый спирт

да и достигает у этилового и изопропилового спиртов 6—8 Å². Это в 3—4 раза меньше, чем площади, занимаемые молекулами спиртов в насыщенном слое на границе водный раствор — воздух. Такие малые значения площадей едва ли можно объяснить, исходя из представления о мономолекулярном адсорбционном слое. Весьма вероятно, что в данном и аналогичном случаях большую роль играют взаимодействия поляризационного характера, которые более или менее резко меняют структуру поверхностного слоя.

Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение растворов этилового изопропилового, бутилового, изобутилового, изоамилового, октадецилового, бензилового спиртов и циклогексанона в дифениламине в широком диапазоне концентрации от $N_2 = 0$ до $N_2 = 0{,}9$ при температуре 60° С.

2. Для этих систем определены понижения точки замерзания растворов и по этим данным рассчитана термодинамическая активность растворов.

3. По кривым $\Delta\sigma - a_2$ рассчитаны значения адсорбции для всей области концентраций. Найдены константы насыщенных адсорбционных слоев.

Индустриальный институт
им. А. А. Жданова
Горький

Поступила
17. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Памфилов, Г. Л. Старобинец, ЖОХ, **11**, 501, 1941.
2. J. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., **39**, 1848, 1917.
3. J. W. Gibbs, The Collected Works, **1**, p. 219, 1928.
4. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, русский перевод, ОНТИ, стр. 221, 1936.
5. Гуггенгейм, Современная термодинамика, русский перевод, ГНТИ, стр. 94, 1941.
6. А. Б. Таубман, ДАН, **29**, 23, 1940.
7. Льюис и Рендалл, цит. книга, стр. 211

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНОВ ВОДОРОДА

М. Темкин

1. Особенности задачи об энергии активации электрохимических процессов

Электрохимическими называются реакции, происходящие на границе проводника первого рода (металлического электрода) и проводника второго рода (раствора электролита), в которых принимают участие электроны, подходящие к границе или уходящие от нее сквозь проводник первого рода. Наиболее изученным, как экспериментально, так и теоретически, электрохимическим процессом является разряд ионов водорода. В настоящее время, в результате работ Фрумкина и его сотрудников можно считать твердо установленным, что, по крайней мере, на катодах с большим водородным перенапряжением—таких как ртутный,при электролизе водных растворов кислот скорость разряда ионов водорода определяет скорость выделения водорода и, следовательно, величину водородного перенапряжения [1]. Были разработаны также методы прямого определения скорости разряда ионов водорода, не зависящие от измерения перенапряжения [2]. Поэтому изложение будет вестись применительно к разряду ионов водорода; полученные результаты могут быть перенесены на другие электрохимические процессы.

Главная особенность электрохимических процессов состоит в том, что их скорость зависит не только от обычных переменных химической кинетики — концентрации и температуры, но и от электрического потенциала электрода, как это предположили впервые Эрдей-Груц и Фольмер [3]. Первоначальная формулировка вида этой зависимости, обусловленной влиянием на процесс электрического поля в поверхностном слое, была уточнена Фрумкиным [4] в соответствии с картиной строения двойного электрического слоя на электроде, данной Штерном [5]. Согласно Фрумкину, энергия активации W процесса разряда ионов водорода зависит линейно от скачка потенциала в гельмгольцевой части двойного слоя $(\varphi - \zeta)$:

$$W = W_0 + \alpha(\varphi - \zeta)F. \qquad (1)$$

Здесь φ — потенциал электрода, ζ — потенциал в растворе на расстоянии от электрода, равном ионному радиусу, причем потенциал раствора на большом расстоянии от электрода принят за нуль, W_0 и α — постоянные, $0 < \alpha < 1$, F — число Фарадея.

Величина ζ есть разность потенциалов точек одной и той же фазы — раствора, поэтому ее нахождение не представляет принципиальных трудностей. Она может быть приближенно вычислена теоретически с помощью уравнения Штерна [4, 5] или найдена экспериментально. При определенных условиях (большая ионная крепость раствора) ζ близка к нулю.

Величина φ есть разность потенциалов точек в различных фазах; такого рода величины недоступны измерению. Уже Гиббс [6] указывал, что мы никогда не измеряем отдельные разности потенциалов металл — раствор, а лишь разность потенциалов в двух кусках одинакового металла, присоединенных к электродам.

Разность потенциалов в кусках одинакового металла, присоединенных к данному электроду и к некоторому электроду сравнения, есть величи-

на, обычно называемая электродным потенциалом. Дальше этот термин будет применяться именно в указанном смысле, величина φ будет обозначаться, как скачок потенциала электрод — раствор.

Мы лишены возможности найти из опытных данных величину W_0, так как не знаем, какой электродный потенциал отвечает равенству $\varphi - \zeta = 0$, при соблюдении которого энергия активации равнялась бы W_0. Даже если мы ограничимся более скромной задачей — найти из опытных данных значение W для какого-либо данного электродного потенциала, то и это оказывается невыполнимым.

Действительно, в случае обычной химической реакции энергия активации может быть найдена с помощью уравнения Аррениуса, если определены значения скорости реакции при различных температурах. Чтобы осуществить такой расчет для электрохимического процесса, нужно знать скорость процесса при различных температурах, но при одном и том же скачке потенциала электрод — раствор. Мы, однако, лишены возможности сравнивать электродные потенциалы при различных температурах * и поэтому не можем судить о том, как величина φ меняется с температурой.

2. Идеальная и реальная энергия активации разряда иона водорода

При рассмотрении процесса разряда ионов водорода для упрощения формул примем, что раствор, наряду с кислотой, содержит значительный избыток нейтральной соли, так что можно считать $\zeta = 0$; кроме того, мы будем считать активность ионов H_3O^+ равной их молярности в растворе m. Энергию активации процесса разряда W, о которой шла речь выше, мы будем называть идеальной энергией активации, так как она не может быть найдена из экспериментальных данных. Она определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi, m} = \frac{W}{RT^2}, \tag{2}$$

где i обозначает плотность тока при таких потенциалах катода, при которых можно пренебречь обратным процессом ионизации водорода, или, в общем случае, скорость процесса разряда ионов водорода, выраженную эквивалентной ей плотностью тока; R — газовая постоянная, T — температура. Из опытных данных по перенапряжению η может быть найдена величина A, определяемая уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta, m} = \frac{A}{RT^2}. \tag{3}$$

Мы будем называть ее реальной энергией активации.

Так как $\ln i$ является функцией T, φ и m, мы имеем:

$$d \ln i = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi, m} dT + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi}\right)_{T, m} d\varphi + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial m}\right)_{T, \varphi} dm$$

или, считая η и m постоянными,

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta, m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta, m} + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi}\right)_{T, m} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{\eta, m}. \tag{4}$$

При постоянных T и m, φ меняется с i по уравнению Тафеля, вытекающему из (1),

$$\varphi = a - \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \tag{5}$$

* Это обусловлено тем, что в растворе электролита градиент температуры вызывает возникновение градиента потенциала, как указал Нернст [7], причем величина такого скачка потенциала не может быть определена.

где a — функция T и m. Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi}\right)_{T,\,m} = -\frac{\alpha F}{RT}. \tag{6}$$

Из определения перенапряжения

$$\eta = \varphi_e - \varphi, \tag{7}$$

где φ_e — равновесное значение φ, следует, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{\eta,\,m} = \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m. \tag{8}$$

Уравнения (4), (6) и (8) дают

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta,\,m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta,\,m} - \frac{\alpha F}{RT}\left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m,$$

откуда следует, принимая во внимание уравнения (2) и (3), что

$$A = W - \alpha FT\left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m. \tag{9}$$

Это соотношение можно представить в несколько другой форме. Обозначим через ΔG изменение свободной энергии Гиббса при электродном процессе

$$\frac{1}{2}H_2\,(\text{г.}, 1\ \text{атм}) + H_2O\,(\text{жидк.}) = H_3O^+\,(\text{в растворе}) + e^-\,(\text{в электроде}). \tag{10}$$

Тогда

$$\Delta G = F\varphi_e{}^*. \tag{11}$$

---

* Введем, следуя Гуггенгейму, электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_i$,

$$\tilde{\mu}_i = \mu + z_i F\psi,$$

где μ_i — химический потенциал частицы X_i с зарядом, равным z_i элементарных зарядов, ψ — электрический потенциал в месте, где находится частица.

Для процесса

$$\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \ldots = \nu_1' X_1' + \nu_2' X_2' + \ldots,$$

мы можем рассматривать величины

$$\Delta\tilde{G} = \nu_1'\tilde{\mu}_1' + \nu_2'\tilde{\mu}_2' + \ldots - \nu_1\tilde{\mu}_1 - \nu_2\tilde{\mu}_2 - \ldots$$

и

$$\Delta G = \nu_1'\mu_1 + \nu_2'\mu_2' + \ldots - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 - \ldots$$

Условием равновесия является равенство

$$\Delta\tilde{G} = 0.$$

Для электродного процесса, связанного с освобождением z электронов,

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G - zF\varphi,$$

так как для всех участников процесса, кроме электронов, $\tilde{\mu} = \mu$ (поскольку мы принимаем в растворе $\psi = 0$), а для электронов в металле (где $\psi = \varphi$) $\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\varphi$. Следовательно, при равновесии

$$\Delta G = zF\varphi_e.$$

В частности, для процесса (10) получаем уравнение (11), так как $z = 1$.

и для изменения энтропии $\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ получаем

$$\Delta S = -F\left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m. \tag{12}$$

Обозначим через q скрытую теплоту электродного процесса, т. е. количество тепла, поглощаемое при обратимом образовании 1 граммэквивалента ионов H_3O^+ в растворе по уравнению (10) *.

Тогда

$$\Delta S = \frac{q}{T}, \tag{13}$$

и, следовательно,

$$q = -FT\left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m, \tag{14}$$

так что вместо уравнения (9) мы можем написать

$$A = W + \alpha q. \tag{15}$$

Это уравнение устанавливает связь между значениями A и W при некотором данном электродном потенциале. При изменении потенциала меняются как W, так и A, причем A естественно рассматривать как функцию перенапряжения η.

Из вышеприведенных уравнений легко может быть найден вид зависимости A от η. Считая $\zeta = 0$, получаем из (1), (7) и (15)

$$A = A_0 - \alpha\eta F, \tag{16}$$

где

$$A_0 = W_0 + \alpha(q + F\varphi_e). \tag{17}$$

На основании уравнений (11) и (13)

$$q + F\varphi_e = T\Delta S + \Delta G = \Delta H,$$

где ΔH обозначает изменение теплосодержания, отвечающее проведению процесса (10) при $\varphi = 0$. Поэтому

$$A_0 = W_0 + \alpha\Delta H. \tag{18}$$

Температурную зависимость водородного перенапряжения на различных металлах удобно характеризовать соответствующими величинами A_0, т. е. величинами реальной энергии активации при равновесном потенциале (при $\eta = 0$). Согласно уравнению (16), чтобы определить A при любом η, нужно, кроме величины A_0, указать значение α для данного электрода. Часто $\alpha = \frac{1}{2}$. Наиболее точное определение A_0 было осуществлено Иофой (при участии Микулина) [9] для ртутного катода. Раствор содержал избыток инертного электролита, так что можно считать $\zeta = 0$. Были получены величины $A_0 = 17\,500$ кал и $\alpha = 0{,}50$. Сводка результатов более ранних определений, относящихся к различным металлам, была дана Боуденом и Агаром [10] **.

* Величину q следует отличать от доступной измерению электролитической теплоты Пельтье. Это различие обусловлено существованием теплот переноса ионов в растворе и электронов в металле [8].

** Отметим, во избежание недоразумений, что в цитируемом обзоре Боудена и Агара буквой W обозначена величина, обозначаемая здесь как A_0.

Следует подчеркнуть, что уравнения (15) и (18) имеют формальный характер. Они не дают возможности найти величины W или W_0 из опытных данных, так как содержат недоступные измерению величины q или ΔH.

3. О теоретическом вычислении энергии активации разряда ионов водорода

Энергетические соотношения при разряде иона водорода на металлической поверхности были рассмотрены Гориути и Поляни [11]. Модификации их трактовки были даны Батлером [12], Есиным и Кожеуровым [13]. Нашей задачей является не уточнение тех или иных параметров, используемых при расчете, а выяснение специфических особенностей расчетов такого рода, вытекающих из электрохимического характера процесса и не имеющих себе аналога при трактовке обычных химических реакций. Поэтому мы будем исходить из первоначальной трактовки Гориути и Поляни.

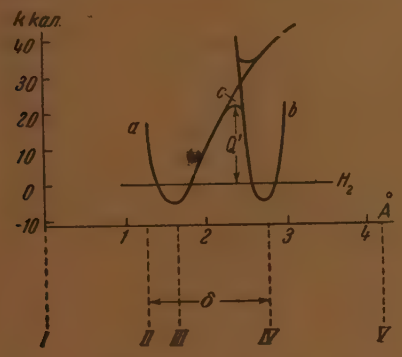


Рис. 1. *I* — Атомные ядра металла, *II* — Электронная поверхность металла. *III* — Равновесное положение адсорбированных атомов H. *IV* — Равновесное положение адсорбированных ионов H^+. *V* — Положение атомов O (в H_2O или $^+HOH_2$), δ — толщина двойного слоя.

Рис. 1, заимствованный из статьи этих авторов, показывает построение, примененное ими для вычисления энергии активации при ионизации адсорбированных атомов водорода (т. е. при процессе, обратном процессу разряда) на никеле. Как видно из рисунка, энергия активации процесса ионизации, обозначаемая в цитируемой работе Q', определяется разностью ординаты наивысшей точки кривой потенциальной энергии и энергетического уровня газообразного водорода (линия, помеченная «H_2»). Кривая потенциальной энергии строится из кривой Морзе a для связи NiH и кривой Морзе b для связи H^+O в $^+HOH_2$; вблизи пересечения строится (фактически произвольно) участок кривой c, учитывающий резонанс двух состояний. Уровень H_2 на 5 ккал выше минимума кривой a, так как принято, что теплота адсорбции $\frac{1}{2}H_2$ на никеле $\lambda = 5$ ккал.

Нулевой энергией колебаний и возможностью квантово-механического просачивания протона сквозь потенциальный барьер (туннель-эффект) авторы пренебрегают.

Построение имеет целью дать для процесса ионизации кажущуюся энергию активации (в том смысле, в каком этот термин применяется в теории гетерогенных каталитических реакций). Если адсорбированные атомы находятся при различных температурах в равновесии с газообразным водородом при одном и том же давлении, то при условии, что степень заполнения поверхности атомами мала (как это принимается в работе Гориути и Поляни), число атомов на поверхности будет изменяться с температурой пропорционально $e^{\frac{\lambda}{RT}}$, в результате чего кажущаяся энергия активации процесса ионизации будет меньше истинной на величину λ. Поэтому величина Q' отсчитывается от уровня H_2, а не от минимума кривой a.

В построении, представленном на рис. 1, минимумы кривых a и b рас-

положены на одном уровне без мотивировки *. Согласно Гориути и Поляни, изменение скачка потенциала металл — раствор приводит к сдвигу кривой b по вертикали без изменения формы кривой. Этим обусловлена зависимость энергии активации от скачка потенциала металл — раствор, причем наклон кривых в окрестности точки пересечения определяет величину α.

Повидимому, по мысли Гориути и Поляни расположение кривой b на рис. 1 соответствует отсутствию скачка потенциала металл — раствор и дает соответствующую величину идеальной, по нашей терминологии, энергии активации. Об этом можно судить на основании того, что величину Q', полученную из рис. 1, они сопоставляют с величинами энергии активации, полученными Боуденом [14] из температурной зависимости скорости электролитического выделения водорода и предположения, что потенциал капающего ртутного электрода отвечает «абсолютному нулю потенциала»**.

Нетрудно видеть, что метод Гориути и Поляни в действительности не дает возможности определить идеальную энергию активации по тем же причинам, по которым эта величина не может быть получена из опытных данных. Разность уровней минимумов потенциальных кривых a и b должна отвечать тепловому эффекту процесса

$$H_3O^+ (\text{адс.}) + e^- (\text{в электроде}) = H (\text{адс.}) + H_2O \ (\text{жидк.}) \qquad (19)$$

Этот процесс можно представить как сумму следующих:

$$H_3O^+ (\text{адс.}) = H_3O^+ (\text{в растворе}), \qquad (20)$$

$$\frac{1}{2} H_2 (\text{г., 1 атм}) = H (\text{адс.}), \qquad (21)$$

$$H_3O^+ (\text{в растворе}) + e^- (\text{в электроде}) = \frac{1}{2} H_2 (\text{г., 1 атм.}) + H_2O \ (\text{жидк.}) \qquad (22)$$

Тепловой эффект процесса (20) мы можем считать равным нулю в соответствии с нашим предположением $\zeta = 0$. При процессе (21) выделяется тепло в количестве, равном λ. Наконец, процесс (22) есть обращение рассматривавшегося ранее процесса (10). Количество тепла, выделяющееся при осуществлении этого процесса, зависит от потенциала электрода: оно равно q при равновесном потенциале, т. е. при $\varphi = \varphi_e$, и равно $\Delta H = q + F\varphi_e$ при $\varphi = 0$; в общем случае количество выделяющегося тепла равно $q + F(\varphi_e - \varphi)$ или $q + F\eta$.

---

* Гориути и Поляни указывают, что такое расположение кривых основано на результатах приближенного расчета, который должен был быть приведен в последующем подробном сообщении. Это подробное сообщение, насколько известно автору, не было опубликовано. Совпадение уровней минимумов кривых a и b имеет место, согласно Гориути и Поляни, только для Ni, и, следовательно, носит случайный характер: рассматривая зависимость энергии активации от природы металла, они считают, что при переходе от Ni к другому металлу кривая a смещается, а кривая b сохраняет свое положение.

Батлер [12] считал, что минимумы кривых a и b должны быть на одном уровне при равновесном электродном потенциале. Есин и Кожеуров вообще не обсуждают этого вопроса, так как ставят своей целью нахождение α, а не энергии активации.

** Точное суждение затруднительно, так как данные в работе Боудена относятся к ртути и платине, а не к никелю, для которого проведен расчет Гориути и Поляни; кроме того, Боуден приводит энергии активации разряда ионов, а не ионизации, так что происхождение величины 10 ккал, приводимой Гориути и Поляни в качестве опытной, неясно. Повидимому, при сопоставлении идет речь лишь о порядках величин. В настоящее время хорошо известно, что потенциал капающего ртутного электрода, или, что то же, потенциал максимума электрокапиллярной кривой ртути не является абсолютным нулем потенциала [15]. В дальнейшем Боуден отказался от вычисления идеальной энергии активации: в уже цитировавшемся обзоре Боудена и Агара [10] приведены величины реальных энергий активации.

Таким образом, при процессе (19) выделяется тепло в количестве $\lambda + q + F\eta$ и уровень минимума кривой b должен быть выше уровня минимума кривой a на эту величину. Поскольку величина q неизвестна, положение кривой b неопределенно.

Разумеется, нам могут быть неизвестны и другие величины, нужные для построения потенциальных кривых, например λ. Трудности такого рода, однако, не являются принципиальными и в равной мере могут встретиться и при теоретическом вычислении энергии активации обычной химической реакции. Специфической трудностью, вытекающей из электрохимического характера процесса, является наше незнание величины q, тесно связанное с невозможностью измерения отдельных скачков потенциала на границах фаз.

Покажем теперь, что теоретическое построение типа построения Гориути и Поляни дает возможность определить реальную энергию активации разряда ионов водорода без знания величины q.

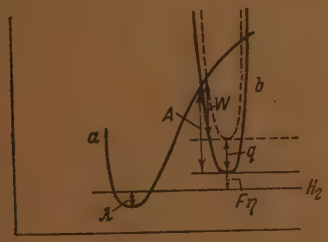


Рис. 2

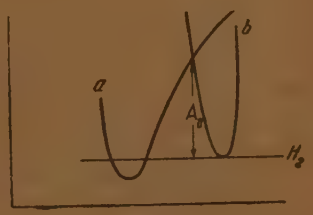


Рис. 3

Действительно, для нахождения идеальной энергии активации W при некотором заданном перенапряжении η мы должны расположить кривую b по отношению к кривой a так, как показано пунктиром на рис. 2 *.

Сместим теперь кривую b по вертикали вниз на величину q, так что она займет положение, показанное сплошной линией. Точка пересечения кривых опустится при этом на $(1-\alpha)\,q$**, а разность ординат этой точки и минимума кривой b увеличится на αq, и, следовательно, по уравнению (15) станет равной A.

Таким образом, чтобы найти A, нужно расположить кривую b так, чтобы ее минимум был выше уровня H_2 на $F\eta$, при условии, что минимум кривой a ниже этого уровня на λ ***. В частности, если мы хотим найти значение A при равновесном потенциале, т. е. A_0, кривая b должна касаться уровня H_2, как на рис. 3

Построение Гориути и Поляни было использовано здесь лишь для того, чтобы сделать трактовку более наглядной. Вывод, к которому мы пришли, имеет общий характер. Действительно, в сущности, вывод опирается лишь на зависимость энергии активации от электродного потенциала, которая должна вытекать из любой теории, согласующейся с опытом, и на уравнение (15). Таким образом, он не связан с тем специальным истолкованием происхождения указанной зависимости, которое содержится в работе Гориути и Поляни.

---

* Для упрощения мы не строим участка кривой c, т. е. пренебрегаем энергией резонанса в точке пересечения кривых a и b и окрестных точках.

** По обозначениям Гориути и Поляни указанная точка опустится на αq. В их работе α есть величина, которая по Фрумкину обозначается через $\beta = 1 - \alpha$. Здесь принято обозначение Фрумкина.

*** Разумеется, если λ отрицательна, то минимум кривой a будет выше уровня H_2 на $|\lambda|$. λ отрицательна, если энергия связи атома H с металлом меньше половины энергии диссоциации молекулы H_2 (именно таковы соотношения для ртутного катода).

Полученная указанным путем величина A или A_0 является, вообще говоря, истинной реальной энергией активации разряда. В случае, если степень заполнения поверхности адсорбированными атомами H мала, как это, несомненно, имеет место для ртутного катода [16], истинная энергия активации разряда совпадает с кажущейся, т. е. непосредственно измеряемой, энергией активации.

В общем случае следует различать истинную энергию активации A и кажущуюся A'.

Если поверхность металла однородна, а также выполнены другие предположения, лежащие в основе теории адсорбции Лэнгмюра, то θ — доля поверхности, занятая атомами H, будет определяться уравнением

$$\theta = \sqrt{\frac{p}{b}} \Big/ \left(1 + \sqrt{\frac{p}{b}}\right), \tag{23}$$

где p — давление H_2 и b — постоянная, зависящая от T; скорость разряда будет пропорциональна доле свободной поверхности $1-\theta$. Можно показать, что в этом случае

$$A' = A + \theta\lambda. \tag{24}$$

В действительности поверхность электродов, таких как платиновый, неоднородна (или адсорбированные атомы отталкиваются друг от друга), и уравнение (23) неприменимо. Как показали Фрумкин и Шлыгин [17], в большом интервале значений θ равновесие адсорбции водорода на платиновом электроде может быть удовлетворительно представлено логарифмической изотермой:

$$\theta = C_1 + C_2 \ln p, \tag{25}$$

где C_1 и C_2 — постоянные. При такой форме изотермы скорость разряда ионов пропорциональна $\frac{1}{p_H^{\alpha}}$, где p_H — летучесть атомного водорода, отвечающая данной степени заполнения поверхности [18] *.

Если адсорбированный водород находится в равновесии с газообразным, давление которого p, то p_H пропорциональна $p^{\frac{1}{2}}$, так что скорость разряда пропорциональна $\frac{1}{p^{\frac{1}{2}\alpha}}$. При этом оказывается, что

$$A' = A + \alpha\lambda. \tag{26}$$

В этом уравнении под A и λ можно понимать значения этих величин для произвольного места поверхности (сумма $A + \alpha\lambda$ не зависит от выбора этого места) или средние величины для всей поверхности. Следует отметить, однако, что для металлов с низким перенапряжением, таких как платина, нет уверенности, что в ходе катодного выделения водорода осуществляется равновесие между адсорбированным и газообразным водородом, между тем лишь при условии, что это равновесие имеет место, уравнения (24) и (26) применимы.

Нет необходимости специально обсуждать энергию активации процесса ионизации, так как при равновесном электродном потенциале процессы разряда и ионизации идут с одинаковой скоростью, так что кажущиеся реальные энергии активации процессов разряда и ионизации при равновесном потенциале равны друг другу.

В заключение выражаю искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе и ряд весьма ценных указаний.

* Здесь скорость разряда уже не пропорциональна величине свободной поверхности, так как вследствие неоднородности поверхности разряд происходит с разной легкостью на разных участках. Детальный анализ приводит к зависимости, указанной в тексте.

Выводы

1. «Идеальная» энергия активации электрохимического процесса W, определяемая изменением скорости процесса с температурой при постоянном скачке потенциала электрод — раствор, не может быть получена из опытных данных. Из них может быть найдена «реальная» энергия активации A, определяемая изменением скорости процесса с температурой при постоянном перенапряжении.

2. Для случая разряда ионов водорода, указанные величины, при данном электродном потенциале, связаны соотношением

$$A = W + \alpha q,$$

где α имеет обычное значение и q — скрытая теплота электродного процесса, не доступная измерению.

3. При теоретическом вычислении энергии активации разряда ионов водорода по точке пересечения потенциальных кривых атома H, входящего в ион H_3O^+, и адсорбированного на электроде атома H, потенциальная кривая иона должна быть расположена так, чтобы ее минимум был выше минимума кривой адсорбированного атома на $\lambda + F\eta$, где λ — теплота адсорбции $\frac{1}{2}H_2$, η — перенапряжение, F — число Фарадея. Тогда положение точки пересечения кривых определяет реальную энергию активации. Идеальная энергия активации не может быть найдена из теоретического построения.

В случае металлов, хорошо адсорбирующих водород, должно быть дополнительно учтено изменение с температурой степени покрытия поверхности водородом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
20.1.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, 18, 23, 1943.
2. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
3. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem., A, 150, 203, 1930.
4. А. Фрумкин, Z. phys. Chem., A, 164, 121, 1933.
5. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, 1924.
6. J. W. Gibbs, Collected Works, vol. 1, p. 429. Longmans, Green and Co., New York, 1928.
7. W. Nernst, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
8. E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 1482, 1926; 50, 283, 1928.
9. З. А. Иофа, Перенапряжение водорода в концентрированных растворах кислот, Диссертация. Моск. гос. унив., 1940, См. также З. А. Иофа и К. П. Микулин, Журн. физ. химии., 18, 137, 1944.
10. F. P. Bowden, J. N. Agar, Annual Reports Chem. Soc., 35, 90, 1938.
11. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505, 1935.
12. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., A, 157, 423, 1936.
13. О. Есин, В Кожеуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
14. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A, 126, 107, 1930.
15. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; А. Н. Фрумкин, Сборник «Электрические и электрохимические свойства металлов», стр. 116, Л., 1928
16. В. С. Багоцкий. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
17. А. Шлыгин, А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, 8, 791, 1935.
18. М. Темкин. Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.

ЗВУКОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ [1]

Л. В. Никитин

Звукоэлектрохимические явления приобретают в настоящее время распространение в ряде областей естествознания.

Например Тиссен и другие [2] показали, что при помощи поляризованных электродов, погруженных в землю, действительно возможно регистрировать даже небольшие сейсмические колебания. В дальнейшем этот метод регистрации сейсмических колебаний был значительно усовершенствован Ивановым, которым был открыт ряд новых явлений в этой области. Согласно Иванову [3], следует отличать два рода явлений: когда изменение потенциала происходит на электроде (эффект *I*) и когда изменение потенциала происходит в массе породы, расположенной между электродами [эффект *E*].

Развиваемые нами представления позволяют рассматривать эффект *E*, как мембранный эффект, описанный в ряде наших работ.

Я. Френкель [4] дал теорию этого явления и показал, что при данных значениях смещения частиц почвы электрическое поле пропорционально квадрату частоты колебаний. При весьма вероятной идентичности эффекта *E* с мембранным эффектом теория Френкеля могла быть распространена и на изменение потенциала мембраны под действием звука. В качестве другого примера можно указать на широкие возможности, которые открываются при применении звукоэлектрохимических явлений в области физиологии и медицины [5].

Многие стороны явления преобразования звука поляризованными электродами и мембранами получили освещение в указанных выше работах. Однако существует ряд вопросов, подлежащих дальнейшей разработке. В первую очередь сюда относится получение более надежных частотных и амплитудных характеристик преобразования звука, где были бы возможно полно элиминированы посторонние явления. Несмотря на то, что установленные явления не получили еще исчерпывающих характеристик, все же имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать некоторые обобщения.

Настоящее сообщение посвящено развитию некоторых аналогий между работой электронных ламп и электролитических ячеек, «преобразующих звук»,—главным образом развитию идеи о том, что поляризованные мембраны и электроды в некоторых отношениях ведут себя аналогично сетке электронной лампы. Как известно, напряжение, подаваемое на сетку, может значительно менять ток в анодной цепи. Ниже показывается, что напряжение, возникающее на мембране под влиянием механических колебаний, также может значительно менять ток в цепи. Необходимо, однако, сказать, что работа электронной лампы и схема включения ее значительно, пожалуй, даже принципиально отличается от работы электролитической ячейки, преобразующей звук, и схемы ее включения. На рис. 1 сопоставлены схемы, употребленные нами при изучении звукоэлектрохимических явлений, с обычной схемой включения электронной лампы.

Основными отличиями являются:

а. Отсутствие в электролитической ячейке того неравномерного распределения носителей зарядов, которое имеет место в электронной лампе благодаря скоплению электронов у катода. Отсутствует батарея накала.

б. Анодная цепь в электролитической ячейке совмещена с цепью сетки, таким образом «анодное» напряжение определяет напряжение на мембране

(сетке). Таким образом, «анодный» ток для электролитических ячеек не есть функция двух независимых переменных: напряжения на «сетке» и напряжения на «аноде».

Для характеристики работы электронной лампы, как известно, строятся семейства кривых, дающих:

а) зависимость между анодным током и напряжением на сетке при постоянных напряжениях на аноде;

б) зависимость между анодным током и напряжением на аноде при постоянных напряжениях на сетке.

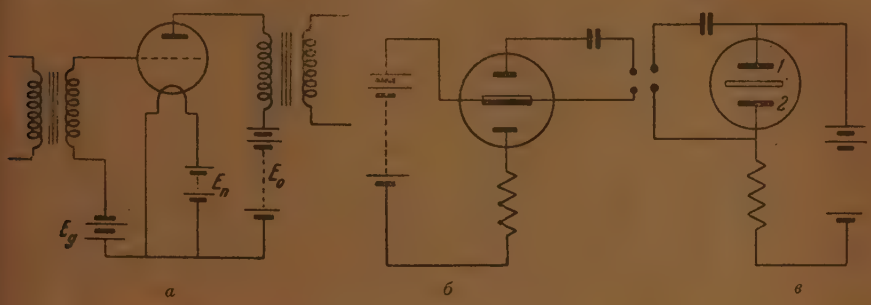


Рис. 1. Сравнение схемы обычной электронной лампы и ее включения с электролитической ячейкой, предназначенной для преобразования звука, и схемой ее включения.

а — обыкновенная электронная лампа с управляемой сеткой. Вход и выход трансформаторный. E_g — постоянное напряжение на сетке. E_n — напряжение накала. E_a — анодное напряжение
б — двухэлектронная цепь с изолированной мембраной, улавливающей звук.
1 — 2 неполяризующиеся электроды. *в* — трехэлектродная ячейка, описанная в ряде работ и служащая для изучения катодного или анодно-поляризованного газового электрода.

Характеристика электролитических ячеек, сводится в основном к установлениям только одной зависимости между током и напряжением при данной концентрации раствора.

Приведем главные положения того объяснения, которое дано нами для явлений изменения потенциала поляризованных мембран при действии на них звуковых колебаний (сокращенно — преобразование звука). Звуковые колебания вызывают в поляризованной мембране колебания жидкости в ее порах, благодаря чему на мембране появляются соответственные колебания потенциала потока. Последним благоприятствуют повышенные значения электрокинетического потенциала и способность мембраны к отрицательной адсорбции, в силу чего электропроводность электролита в порах мембраны понижается.

При прохождении электрического тока через мембрану происходит на катодной и анодной сторонах мембраны изменение pH раствора и изменение его концентрации [6]. Если поверхность капилляров избирательно адсорбирует анионы, то на катодной стороне диафрагмы концентрация будет увеличиваться, а на анодной уменьшаться. Это обстоятельство, на которое, как нам кажется, ранее часто не обращалось должного внимания, играет исключительную роль в понимании работы мембраны при улавливании звука. Дело заключается в том, что раствор с пониженной концентрацией будет форетически замещать в капиллярах мембраны раствор с повышенной концентрацией. То же самое произойдет, если стенки капилляров зарядятся положительно. Только в этом случае концентрация электролита понизится на катодной стороне мембраны, откуда этот раствор и будет затягиваться в капилляры. Концентрация же электролита, как известно, самым существенным образом влияет на потенциал потока. Ориентировочное определение изменений потенциала мембраны при действии на нее звука дает 1 μV на один бар при сравнительно небольшой ее поляризации (10^{-4} А/см^2).

Кроме указанных, возможен и ряд других явлений, например, вымывание примесей, удаление растворителя, из которого образовалась мембрана, и др. Указанные здесь обстоятельства придают известную сложность и индивидуальность кривым $E = f(I)$ для различных мембран, особенно при низких плотностях тока и в начале поляризации. Опыт показывает, что после пропускания в течение нескольких десятков секунд тока плотностью в несколько mA/см², чувствительность мембран, особенно коллодиевых, к звуку резко возрастает, после чего дальнейшее повышение плотности тока сравнительно менее значительно меняет чувствительность мембраны к звуку. Это обстоятельство находится в несомненной связи с описанным здесь изменением концентрации электролита в порах мембраны в начале ее поляризации.

Покажем теперь, какое значение имеет вид кривой $E = f(I)$ для преобразования звука. На рис. 2 изображены в некотором интервале E кривые $E = f(I)$: *1* — логарифмическая и *2*, имеющая прямолинейный характер. Предположим, что через ячейки проходит ток, обуславливающий значение потенциала мембран, равное E. Заставим жидкость протекать через мембрану под давлением P, тогда на мембране возникает потенциал потока E_S.

$$E_S = \frac{D\xi P}{4\pi\eta k}.$$

В зависимости от направления тока жидкости относительно направления электрического тока потенциал на мембране может увеличиться на ΔE или уменьшиться на ΔE.

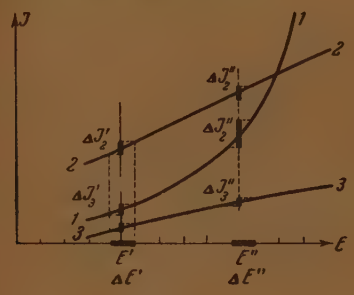


Рис. 2

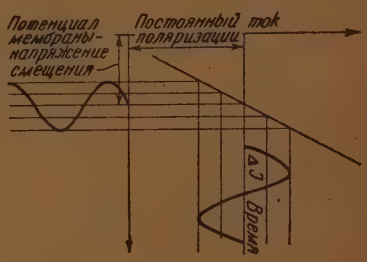


Рис. 3

Рис. 2. Изменения силы тока ΔI зависят от крутизны характеристики, $\Sigma = f(I)$. Для газовых электродов, для которых зависимость между напряжением и током имеет логарифмический вид (1), величина ΔI зависит от величины E; для мембран, характеристика которых в некотором интервале E имеет прямолинейный характер, ΔI не зависит от величины E.

Рис. 3. Синусоидальное изменение тока при синусоидальном изменении напряжения на мембране.

Такое изменение потенциала вызывает разные изменения силы тока для мембран *1* и *2*. Это изменение, очевидно, будет зависеть от крутизны характеристики, а для логарифмической характеристики и от величины E (рис. 2). В эквивалентной схеме можно рассматривать изменение напряжения на мембране на ΔE, как последовательное включение в цепь по поляризующему току или против него дополнительной батареи с напряжением на клеммах ΔE.

Представленные на рис. 2 кривые аналогичны статическим характеристикам лампы. При построении динамических характеристик следует, очевидно, учесть сопротивление ячеек.

Представим теперь, что давление изменяется синусоидально, тогда

$$E_S = \frac{D\xi P}{4\pi\eta k} \sin(\omega t + \varphi),$$

где φ — угол сдвига фаз между давлением и скоростью движения жидкости в капилляре. Покажем теперь, как будет меняться ток. Предположим, что напряжение («смещение») на мембране E (рис. 3). Восставим перпендикуляр к оси абсцисс в точке E и построим на нем синусоидальное изменение E во времени. Произведя дальнейшие построения, ясные из чертежа, получим синусоидальную кривую изменения тока во времени.

Очевидно, все то, что было сказано относительно изменения силы тока в зависимости от крутизны характеристик для постоянного давления, применимо и к синусоидальному изменению давления.

Остановимся на некоторых явлениях, которые хорошо объясняются с точки зрения развитых здесь взглядов.

Удвоение тона. Это явление было наблюдено для некоторых коллодиевых мембран при небольшой плотности тока и заключалось в изменении частоты, регистрируемых телефоном электрических колебаний в два раза * по сравнению с частотою действующего на мембрану звука, и соответствующих искажений кривых изменения потенциала во времени, регистрируемых осциллографически.

Удвоение частоты тона обусловлено особой формой кривых $I = f(E)$.

Предположим, что звук вызывает на мембране синусоидальное изменение напряжения. Если постоянное напряжение на мембране E_0, то все напряжение

$$E = \Delta E \sin \omega t + E_0.$$

Предположим, что на некотором участке кривой **

$$I = aE^2$$

или

$$I = a(\Delta E \sin \omega t + E_0)^2 = aE_0^2 + 2aE_0\Delta E \sin \omega t +$$

$$+ a\Delta E \sin^2 \omega t = aE_0^2 + 2aE_0\Delta E \sin \omega t + \frac{a\Delta E^2}{2} - \frac{a\Delta E^2}{2} \cos 2\omega t.$$

Величина $2aE_0\Delta E \sin \omega t$ представляет первую гармонику, а член, изменяющийся с двойной частотой $\frac{a\Delta E^2}{2} \cos 2\omega t$, вторую гармонику.

Таким образом, удвоение тона обусловлено особой формой кривых

$$I = f(E).$$

Как сказано выше, для коллодиевых мембран указанная форма кривых наблюдается при низких плотностях тока.

Мы наблюдали это явление для трех коллодиевых мембран из двадцати. Возможно, что это число и увеличилось бы, если бы были подобраны соответствующие режимы возрастания тока во времени.

В случае, когда $I = aE^3$, должен появиться тон с утроенной частотой. В общем случае $I = f(E)$ — нелинейная функция напряжения, которую можно представить степенным рядом

$$I = a_1E_1 + a_2E_2 + \ldots \Sigma_1^\infty a_i E_i$$

$$I = E_0 a_1 \sin \omega t + E_0^2 a_2 \sin^2 \omega t + E_0^3 a_3 \sin^3 \omega t + \ldots$$

* Возможно с сохранением основного тона.
** Начало координат при $I = 0$.

Ток в электролитической ячейке состоит из постоянного тока, на который налагаются сложные колебания, представляемые рядом Фурье.

Сказанное выше об изменении потенциала мембран под действием звука можно распространить и на поляризованные газовые электроды, не предрешая вопроса о природе самого преобразования.

Звукоэлектрохимические явления могут быть реализованы на любых газовых электродах при соответствующей их поляризации. Одним из наиболее интересных является водородный электрод. Зависимость между E и I для него дал А. Н. Фрумкин, исходя из разработанной им теории перенапряжения

$$\eta + \xi = \frac{RT}{F} \ln [\overset{+}{H}] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const},$$

где η — перенапряжение.

В случае постоянной концентрации водородных ионов и при потенциалах электрода, достаточно отличающихся от максимума на электрокапиллярной кривой, изменением ξ можно пренебречь и уравнение (1) переходит в уравнение Фольмера [7].

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const},$$

совпадающее с эмпирическим уравнением Тафеля

$$\eta = a - b \ln i.$$

Теория замедленного разряда ионов, разработанная Фрумкиным, приводит к линейной зависимости между E и I для низких потенциалов и логарифмической для высоких.

Такая зависимость между E и I указывает на то, что при более высоких потенциалах электрода, т. е. при большей его поляризации, одно и то же по величине изменение потенциала будет вызывать бо́льшие изменения силы тока в электрической цепи. Это вполне отвечает опытно наблюдаемому фактору, что повышение плотности поляризационного тока улучшает преобразование звука. Появление в телефоне после усилителя при достижении определенной поляризации звуков другого тона, шумов и т. п. обусловлено особой формой кривых $I = f(E)$. Появление в телефоне после усилителя указанных звуковых эффектов, а на осциллограмме деформаций синусоидальной кривой * и появление гармоник может быть объяснено сменой одной электродной реакции другой и изменением вида кривых $I = f(E)$. Таким образом намечается новый метод определения электродных реакций. Для электрода, преобразующего звук при небольшой сравнительно поляризации, характерна особая релаксация улавливания звука. При небольших поляризациях после включения звука первоначальные изменения потенциала электрода по мере действия звука делаются все меньшими и меньшими, и через некоторое время преобразование звука электродом прекращается вовсе. При регистрации явления при помощи телефона остается впечатление, что конструкция, преобразующая звук, под его влиянием разрушается. Если по оси ординат отложить время t, в течение которого звук преобразуется электродом, а по оси абсцисс потен-

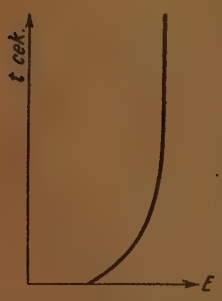


Рис. 4. Время t — улавливание электродом звука в зависимости от E — поляризации электрода.

* При синусоидальном характере механических колебаний, действующих на электрод.

циал электрода E, то зависимость между t и E может быть представлена кривой ab на рис. 4. При некоторых значениях E время, в течение которого звук преобразуется электродом, делается бесконечно большим. Создается впечатление о гораздо большей прочности конструкции, преобразующей звук при таких «критических» потенциалах.

Интересно, что для Pt-электродов в соляной кислоте как критические потенциалы, так и потенциалы, отвечающие одной и той же продолжительности преобразования звука электродом, в известных пределах не зависят от концентрации кислоты*.

При определении абсолютных значений этих потенциалов возможны некоторые ошибки, обусловленные определением преобразования звука на слух при помощи телефона. Однако относительное постоянство потенциалов в растворах, меняющих свою концентрацию в довольно широких пределах, остается бесспорным.

Мембраны, преобразующие звук, подвержены особой поляризации. Явление это несколько напоминает поляризацию химических источников тока и заключается в том, что при малых внешних сопротивлениях преобразование звука не может быть наблюдаемо.

Уравнение потенциала потока, приведенное выше, выводится в предположении, что количество электричества, принесенное движущейся жидкостью, равно количеству электричества, которое при равновесной разности потенциалов E гальванически перенесено в обратном направлении. В том случае, когда электроды, расположенные у концов капилляра, замкнуты на внешнее сопротивление R_1, перенос электричества происходит частично и через это сопротивление, которое следует рассматривать включенным параллельно внутреннему сопротивлению капилляра R_2. Представив, что возникновение E_s отвечает в эквивалентной электрической схеме работе генератора переменного тока с внутренним комплексным сопротивлением Z_i на внешнее комплексное сопротивление Z_0, следует сказать, что уменьшение внешнего сопротивления R_1 уменьшает комплексное сопротивление Z_0. Таким образом падение напряжения на Z_0, также уменьшается, т. е. уменьшается напряжение, определяемое экспериментально**.

Время установления «равновесной» разности потенциалов может быть определено из следующих соображений. Количество электричества q_1, принесенное в единицу времени к концу капилляра движущейся жидкостью, для начальных стадий ее движения больше, чем количество электричества q_2, которое перенесено в обратном направлении гальваническим током. Через некоторое время эти количества q_2 и q_1 сделаются равными при установившемся «равновесном» потенциале потока E.

Количество электричества, перенесенное гальваническим путем в единицу времени:

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{E}{R}.$$

Величина потенциала E зависит от количества электричества, принесенного к концам капилляра:

$$E = \int_0^t \frac{dq_1 dt}{dt\, C}$$

где C имеет размерность емкости.

* Величины потенциалов релаксации и критического потенциала несколько зависят от частоты действующего звука и очень сильно зависят от его интенсивности, особенно в крепких растворах.

** Такое представление оказалось особенно плодотворным при рассмотрении преобразования звука платино-водородным электродом.

Если скорость движения жидкости изменяется синусоидально, то

$$\frac{dq_1}{dt} = 2nr\varepsilon v \sin \omega t,$$

где ε заряд единицы поверхности капилляра, а r его радиус, v — амплитуда скорости движения жидкости

$$\frac{dq_2}{di} = \int_0^t \frac{2nr\varepsilon v \sin \omega t dt}{CR}.$$

В момент равновесия

$$2nr\varepsilon v \sin \omega t = \int_0^t \frac{2nr\varepsilon v \sin \omega t dt}{CR}$$

или

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\omega t}{2}\right) = -\omega CR.$$

Выражаю благодарность Я. И. Френкелю за обсуждение некоторых вопросов, затронутых в статье, и ряд ценных советов.

Выводы

1. Рассмотрена возможность аналогии между работой электронной лампы и преобразованием звука электролитической ячейкой, содержащей поляризованную мембрану или поляризованный газовый электрод.

2. Характером кривых поляризации мембран и газовых электродов объяснен ряд явлений, наблюдаемых при преобразовании звука. Дано объяснение явлений «поляризации» ячеек, улавливающих звук, напоминающее поляризацию гальванических источников тока.

3. Показано значение релаксационных явлений улавливания звука газовыми поляризованными электродами и на относительное постоянство «критических» потенциалов в растворах разной концентрации.

Ленинградский институт
точной механики и оптики
Ленинград

Поступила
17. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин, ДАН, **4**, 5—6, 1934; ДАН, **H**(2) 63, 1936; Изв. слаботочн. промышл., **7**, 1935; Природа **7**, 1935; Журн. экспер. и теорет. физ., **6** (2), 190, 1936; Журн. экспер. и теор. физ., **5**, 413, 1935; ЖОХ, **6**, 1934, 1936; ЖОХ, **6**, 14011, 1936; ЖОХ, **10**, 97, 1940; ЖОХ, **10**, 102, 1940; ЖОХ, **10**, 630, 1940; Никитин и Раум, Журн. физ. хим., **20**, 195, 1946; **20**, 326, 1946; **20**, 330, 1946.
2. Тиссен, Химмель и Рурк, Zschr. f. Geophys., **13**, 112, 1937.
3. Иванов, ДАН, **24**, 1, 1939; Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз. **5**, 699, 1940.
4. Френкель, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., **8**, 4, 133, 1944.
5. Никитин, Физиолог. журн. СССР, **20**, 1063, 1936. Доклады в ГИДУВ'е 4/IV 1946 и Лен. инст. мозга 24/IV 1946.
6. Жуков, Успехи химии, **12**, 275, 1945.
7. Фольмер, Журн. физ. хим., **5**, 319, 1934.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА ПРИ РОСТЕ НИТЕВИДНОГО КРИСТАЛЛА СЕРЕБРА

К. М. Горбунова и А. И. Жукова

Предварительное изучение многообразных форм нитевидных кристаллов серебра обнаружило, что электролитический рост таких кристаллов может происходить * путем периодического наслоения металла на единственной торцевой грани его при полной пассивности всех остальных. Это обстоятельство позволило использовать рост подобной нити, как модель простейшего типа электрокристаллизации — роста одиночной грани. При этом возникла возможность определения изменений потенциала катода со временем, характеризующих протекание элементарных процессов выделения металла в период образования многоатомного слоя только на одной грани. Ввиду того что продолжительность периода образования многоатомного слоя на грани нитевидного кристалла, согласно микроскопическим наблюдениям, не превышала долей секунды, единственно возможным способом измерения изменений потенциала за этот промежуток времени оказался осциллографический метод с весьма чувствительной аппаратурой. Экспериментальное решение этого вопроса, свободное от осложняющих и уменьшающих достоверность результатов обстоятельств, дает интересный материал, необходимый для развития новой теории электрокристаллизации, предложенной одним из нас и П. Д. Данковым [1]. Полученные результаты подтвердили наши предположения и вместе с тем привели к дополнительным характеристикам слоеобразного роста кристалла.

Наши опыты проводились с растворами $AgNO_3$ (концентрация от 1 до 3Н) с добавкой желатины от 0,02 до 0,2 г/л. Электролитическая ячейка состояла из открытой чашечки, в которую снизу вставлялся стеклянный шлиф с впаянной в него платиновой проволокой. После шлифовки и полировки торцевой части этого шлифа выступающая из него поверхность сечения платиновой проволоки могла служить как поверхность катода. Анод из серебра обычно помещался в том же сосуде. При использовании подобного рода ячеек, описание которых дано раньше, можно вести постоянное наблюдение за процессом роста кристалла с помощью микроскопа. Потенциал катода измерялся по отношению к заранее выращенному в тех же условиях нитевидному кристаллу, или по отношению к каломельному электроду. Измеряемая разность потенциалов подавалась к шлейфу осциллографа через ламповый усилитель с коэффициентом усиления $1 \cdot 10^5$ и $1{,}5 \cdot 10^5$ соответственно шлейфам разной чувствительности. Чувствительность всей схемы соответствовала 0,3 mV в 1 мм на пленке осциллографа при шлейфе № 8 и 1 mV в 1 мм при шлейфе № 5. Сила тока в основной цепи ячейки сохранялась в течение каждого опыта строго постоянной; в различных опытах она изменялась в пределах от $1 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ А. Отсутствие колебаний тока в процессе роста нити контролировалось осциллографически. Скорость удлинения нити в одном и том же растворе сохранялась постоянной, независимо от силы тока**; от опыта к опыту скорость изменялась от $\left(\frac{\Delta l}{\Delta t}\right)_{пост} = 50$ μ/мин. до $\left(\frac{\Delta l}{\Delta t}\right)_{пост} = 200$ μ/мин. в зависимости от количества добавленной желатины.

---

* Во многих случаях торцом нити является комплекс из нескольких граней. Материалы по обследованию многообразных форм нитевидных кристаллов будут даны в специальном сообщении.

** Соответствующие указания приводились ранее [2] в работах Самарцева и Ваграмян; однако более детальное обследование обнаруживает некоторую зависимость $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ и от толщины нити; обсуждение этого вопроса будет проведено в другом месте.

Полученные нами осциллограммы (рис. 1) показывают, что потенциал катода с выращенным на нем нитевидным кристаллом испытывает периодические колебания, причем, как показали одновременные микроскопические наблюдения, каждому промежутку между двумя небольшими скачками потенциала отвечал один период распространения элементар-

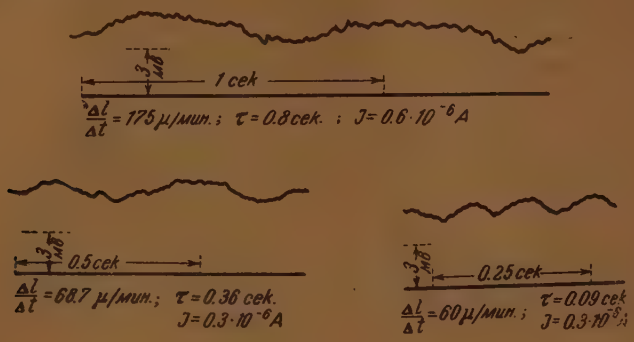


Рис. 1

ного слоя роста на единственно растущей грани. Указанные колебания потенциала катода резче выявлялись для нитей малого сечения, т. е. растущих при меньших сила тока. В случае раствора, содержавшего 0,15 г/л желатины, при силе тока в $0{,}42 \cdot 10^{-6}$ А и при скорости удлинения $\frac{\Delta l}{\Delta t} = 100$ μ/мин, а следовательно, при активной (периодически обновляемой) площади $\omega = 0{,}27\ 10^{-6}$ см² (вычисляемой при использовании закона Фарадея) периодически через 0,36 сек (τ) наблюдалось изменение потенциала от 12,3 до 13,8 mV (средние величины).

Результаты некоторых измерений, характеризующих рост грани при различных силах тока и концентрации желатины, приведены в таблице.

№ осцилограмм.	I сила тока в А·10⁶	$\frac{\Delta l}{\Delta t}$ μ/мин.	ω см²·10⁶	$\frac{I}{\omega}$ А/см²	$\Delta\eta$ изм в м в.	Толщина нити в μ	τ в сек.	d в μ	v скорость распространения слоя по грани см × 10²
4	0,3	68,7	0,28	1,07	2,7	5,3	0,36	0,4	1,47
6	0,6	56,3	0,68	0,88	3	8,2	0,6	0,52	1,375
14	1,56	175	0,59	2,64	1,53	7,7	0,2	0,58	3,85
15	0,6	175	0,23	2,64	2,2	4,8	0,8	2,3	0,6
16	0,42	100	0,27	1,55	2,1	5,2	0,36	0.6	1,45

Описанные колебания потенциала катода могут быть интерпретированы, в соответствии с кристаллохимической теорией электрокристаллизации Горбуновой и Данкова, как следствие неполноты сглаживающего действия концентрационной поляризации (ψ) при периодическом изменении эффективного перенапряжения выделения металла ($\eta_{эфф}$) Согласно теоретическому анализу вопроса об изменении потенциала катода, проведенному в указаной работе, в идеальном случае формирования фронта роста слоя концентрационная поляризация в конце периода распространения слоя по грани устраняется в области грани, в которой происходит формирование зародыша нового слоя, и перенапряжение $\eta_{изм}$, совпадает в этом случае с $\eta_{эфф}$. В реальных же случаях электрокристаллизации и в этих, наиболее благоприятных для возникновения нового слоя, местах

$\eta_{изм} = \eta_{эфф} + \Delta\psi$, т. е. измеряемое перенапряжение может отличаться от эффективного на величину концентрационной поляризации $\Delta\psi$, обусловленной медленностью процессов восстановления (диффузия и конвекция) концентрации ионов металла у места образования нового слоя. А так как процесс выделения двухмерных зародышей оказывается возможным только при достижении эффективным перенапряжением значения, близкого к η_2, требующегося для заметной скорости образования зародышей, то и осуществляется дополнительная зарядка катода, повышающая потенциал на величину $\Delta\eta_{изм} = \Delta\psi$. В дальнейшем дополнительный заряд снимается и в начале следующего периода возобновляется. Таким образом, обнаруживаемые осциллографически колебания ($\Delta\eta_{изм}$) измеряемого перенапряжения ($\eta_{изм}$) истолковываются, как дополнительные энергетические толчки, необходимые в начальные стадии слоеобразования в тех случаях, когда концентрация у исходного края грани к моменту завершения слоя полностью не успевает восстановиться.

Наряду с вышерассмотренными заключениями из величины периода колебания (τ) перенапряжения и измеряемой микрометрически ширины кристалла (M) можно вычислить скорость движения фронта роста многоатомного слоя (v) и его толщину (d). Для описанного случая:

$$v = \frac{M}{\tau} = \frac{0{,}523 \cdot 10^3}{0{,}36} = 1{,}45 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек, т. е. около } 15\ \mu\text{/сек, а } d = \left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right) \frac{\tau}{60} =$$

$= 0{,}6\ \mu$. Другие случаи описываются данными таблицы.

Анализ причин, определяющих различия в толщине элементарных слоев у нитей различного сечения, требует дополнительных материалов исследований, осуществляемых в нашей лаборатории. Существенно разъясняющими природу явления оказываются данные осциллографического обследования этапа скачкообразного увеличения и уменьшения силы тока в цепи ячейки нити. Соответствующие материалы подготовляются к печати.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория структуры поверхностных слоев
Москва

Поступила
27.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ДАН СССР, 48, 15 1945. Труды конференции по электрохимии г. Иваново 1945 г.
2. Самарцев, Труды второй конференции по коррозии металлов 1940 г. стр. 133; Ваграмян, Там же, стр. 149.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТО(II)ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

М. С. Барвинок

Изменение окраски растворов солей кобальта при растворении их в различных растворителях, добавках галоидоводородных кислот и галоидных солей общеизвестно.

Впервые эти явления для солей кобальта наблюдал, повидимому, Бабо [1], видевший их объяснение в изменении степени гидратации.

Однако с помощью гидратной теории не удалось объяснить все наблюдаемые при этом факты. Так, например, при растворении хлористого кобальта в концентрированной серной кислоте, известной своим дегидратирующим воздействием, получается не синяя, а розовая окраска раствора.

Гидратная теория не могла объяснить также цвета твердых соединений, например, стекол.

Для объяснения изменения цвета растворов солей кобальта Доннан и Бассет [2] применили теорию комплексных соединений Вернера.

Розовая окраска по теории комплексных соединений, объясняется образованием катионного комплекса $(CoR_6)^{++}$, в котором ион кобальта проявляет координационное число шесть. R — молекула растворителя.

Синяя окраска растворов хлористого кобальта приписывается анионному комплексу $(CoCl_4)^{--}$ с координационным числом иона кобальта, равным четырем.

Имеется много опытных данных, подтверждающих существование комплексных исследований, устанавливающих состав комплексов.

В течение прошедших нескольких лет для изучения комплексных ионов и молекул, обладающих характерными окрасками, применяется метод непрерывных изменений.

Этот метод, предложенный Джобом [3] и обстоятельно проверенный и дополненный Восбургом и Купером [4], позволяет определить состав комплексных образований в растворе при помощи спектрофотометрических измерений.

В настоящей работе для исследования кобальто(II)галогенидных комплексов использован также метод непрерывных изменений Джоба, сущность которого состоит в следующем.

При определении состава комплекса, образующегося в растворе из компонентов A и B по уравнению:

$$mA + nB = A_mB_n$$

задача сводится к определению m и n, при этом A может быть металлическим ионом, а B любой молекулой или анионом простым или сложным.

Для определения m и n растворы компонентов A и B некоторой одинаковой молярной концентрации (M) смешивают в изменяющихся пропорциях путем добавления x литров раствора B к $(1 - x)$ литрам раствора A. Общая молярная концентрация (M) и объем полученных растворов $x + (1 - x) = 1$ всегда одинаковы. (Объем смеси вследствие реакции между A и B не должен заметно изменяться). При этих условиях концентрация A_mB_n достигает максимума при определенном соотношении концентрации B и A, а именно, при $x/(1 - x) = n/m$.

Если A_mB_n обладает характерной окраской, график оптической плотности в зависимости от x должен быть представлен кривой с максимумом. Положение этого максимума дает величину n/m.

Оптическая плотность исследуемой системы для известной длины волны $D_{набл} = \varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3$, где ε_1, ε_2, ε_3, C_1, C_2 и C_3 обозначают молярные коэффициенты поглощения и концентрации A, B и A_mB_n.

Для любой смеси, приготовленной как выше указано, справедливы уравнения:

$$C_1 = M(1-x) - mC_3, \quad (1)$$

$$C_2 = Mx - nC_3. \quad (2)$$

Подставив в уравнение для $D_{набл.}$ значения C_1, C_2 из уравнений (1) и (2) и решив в отношении C_3, получим:

$$C_3 = \frac{D_{набл} - [\varepsilon_1 M(1-x) + \varepsilon_2 Mx]}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2 n - \varepsilon_1 m}$$

так как $M(1-x)$ и Mx суть первоначальные общие концентрации компонентов A и B, то, обозначив их через $\bar{C}_1$, и $\bar{C}_2$, получим:

$$C_3 = \frac{D_{набл} - (\varepsilon_1 \bar{C}_1 + \varepsilon_2 \bar{C}_2)}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2 n - \varepsilon_1 m}.$$

Таким образом C_3 (концентрация A_mB_n) пропорциональна разности между наблюдаемой оптической плотностью раствора $D_{набл}$ и суммой оптических плотностей первоначальных растворов A и B.

Знаменатель $\varepsilon_3 - n\varepsilon_2 - m\varepsilon_1$ — величина постоянная для данной системы. Если обозначить $D_{набл} - (\varepsilon_1\bar{C}_1 + \varepsilon_2\bar{C}_2)$ через $\bar{D}$, то

$$C_3 = \frac{\bar{D}}{\varepsilon_3 - n\varepsilon_2 - m\varepsilon_1}; \quad \varepsilon_3 - n\varepsilon_2 - m\varepsilon_1 = \frac{\bar{D}}{C_3}.$$

Величина $\bar{D}$ будет иметь максимальное или минимальное значение в зависимости от соотношения величин коэффициентов поглощения и n и m при которых C_3 имеет максимальное значение. Если $\varepsilon_3 - n\varepsilon_2 - m\varepsilon_1 > 0$ то $\bar{D}$ имеет максимальное значение и кривая поглощения должна иметь максимум при максимальном C_3. В случае $\varepsilon_3 - n\varepsilon_2 - m\varepsilon_1 < 0$ значение $\bar{D}$ минимально при максимальном C_3 и кривая поглощения системы будет иметь минимум.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве препарата кобальта был взят $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, так как перхлораты обычно показывают малую тенденцию к комплексообразованию. Перхлорат кобальта готовился из химически чистого, свободного от никеля карбоната кобальта и химически чистой хлорной кислоты. Растворы перхлората кобальта готовились из дважды перекристаллизованного $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Водные растворы приготовлялись на дистиллированной воде, дважды перегнанной в сосуде из кварцевого стекла. Для поддержания постоянной ионной крепости применялся химически чистый перхлорат натрия. Все измерения производились на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре Бекмана, дающем воспроизводимость результатов с точностью до 0,2%. Измерения оптической плотности производились при температуре 20°±1°.

А. Кобальто(II)хлоридные комплексы

Спектры поглощения растворов $CoCl_2$ в присутствии избытка ион хлора, прибавляемого в виде HCl или хлоридов металлов, изучались многими авторами. Особенно тщательно были исследованы спектры поглощения $CoCl_2$ в концентрированной HCl.

Приступая к исследованию состава кобальто(II)хлоридных комплексов по методу Джоба, в первую очередь необходимо было установить, при каких минимальных концентрациях хлористоводородной кислоты можно обнаружить при помощи спектрофотометра Бекмана появление синих комплексов, имея ввиду, что их появление усиливает поглощение в области 600—700 mμ. Для этого были приготовлены водные растворы перхлората кобальта с различным содержанием HCl.

№ раствора	$[Co(ClO_4)_2]$	[HCl]	$[NaClO_4]$	Ионная крепость
1	0,1	1 *M*	2 *M*	3,3
2	0,1 *M*	2 *M*	1 *M*	3,3
3	0,1 *M*	3 *M*	0	3,3

Химически чистый перхлорат натрия применялся для поддержания постоянной ионной крепости. Результаты наблюдений приведены в табл. 1. На рис. 1 изображена зависимость оптической плотности от длины волны.

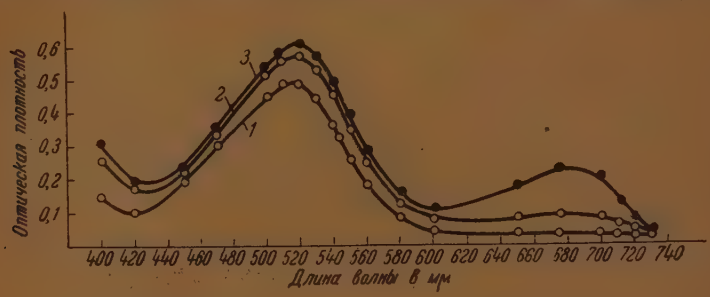


Рис. 1. Водные растворы $Co(ClO_4)_2 + HCl + NaClO_4$

В растворе первом появление синих комплексов установить не удалось, в растворе втором их появление отмечается на кривой весьма незначительным усилением поглощения в области 600—700 mμ и только в третьем растворе появляется заметный максимум в области, характерной для появления вышеуказанных комплексов.

Таблица 1

Оптические плотности водных растворов перхлората кобальта в присутствии хлористоводородной кислоты

λ в mμ	Оптические плотности			λ в mμ	Оптические плотности		
	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3		Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3
400	0,158	0,260	0,315	560	0,178	0,245	0,285
420	0,105	0,170	0,200	580	0,081	0,121	0,148
450	0,190	0,220	0,230	600	0,041	0,070	0,105
470	0,307	0,343	0,355	650	0,030	0,075	0,170
500	0,450	0,508	0,530	675	0,026	0,089	0,224
510	0,482	0,550	0,590	700	0,023	0,076	0,203
520	0,485	0,568	0,603	710	0,020	0,053	0,124
530	0,438	0,525	0,571	720	0,018	0,035	0,066
540	0,360	0,450	0,492	730	0,017	0,026	0,036
550	0,265	0,345	0,390				

Таким образом, даже при работе с фотоэлектрическим спектрофотометром Бекмана, чувствительность которого значительно выше фотографирования спектров поглощения, в водных растворах пришлось бы работать при больших концентрациях и большой ионной крепости, где приложимость закона Бэра становится сомнительной. Поэтому в качестве объекта исследования были взяты ацетоновые растворы перхлората кобальта в присутствии хлористого лития. Для измерения оптической плотности готовились смеси растворов с различным содержанием $Co(ClO_4)_2$ и LiCl в постоянном объеме 5 мл и с постоянной концентрацией 0,01 м/л.

Химически чистый хлористый литий дважды перекристаллизовывался и сушился при 110° С в токе HCl.

Техника приготовления растворов видна из табл. 2, в которой приведен состав растворов и соответствующие им оптические плотности.

Таблица 2

Оптические плотности ацетоновых растворов перхлората кобальта в присутствии хлористого лития

№ раствора	Составы растворов				Оптическая плотность $D_{набл}$			$\bar{D}$ при λ в mμ		
	$Co(ClO_4)_2$ в мл	LiCl в мл	конц. в $Co(ClO_4)_2$	м/л LiCl	625 mμ	650 mμ	675 mμ	625 mμ	650 mμ	675 mμ
1	4,5	0,5	0,009	0,001	0,026	0,028	0,028	0,021	0,023	0,025
I	4,5	0	0,009	-	0,005	0,005	0,003			
2	4,0	1,0	0,008	0,002	0,066	0,074	0,081	0,061	0,069	0,078
II	4,0	0	0,008	—	0,005	0,005	0,003			
3	3,5	1,5	0,007	0,003	0,124	0,146	0,150	0,119	0,141	0,148
III	3,5	0	0,007	—	0,005	0,005	0,002			
4	3,0	2,0	0,006	0,004	0,198	0,246	0,254	0,194	0,241	0,252
IV	3,0	0	0,006	—	0,004	0,005	0,002			
5	2,5	2,5	0,005	0,005	0,284	0,354	0,371	0,280	0,350	0,369
V	2,5	0	0,005	—	0,004	0,004	0,002			
6	2,0	3,0	0,004	0,006	0,352	0,442	0,474	0,348	0,438	0,472
VI	2,0	0	0,004	—	0,004	0,004	0,002			
7	1,5	3,5	0,003	0,007	0,419	0,550	0,610	0,416	0,546	0,608
VII	1,5	0	0,003	—	0,003	0,004	0,002			
8	1,0	4,0	0,002	0,008	0,444	0,650	0,800	0,451	0,647	0,798
VIII	1,0	0	0,002	—	0,003	0,003	0,002			
9	0,5	4,5	0,001	0,009	0,216	0,320	0,440	0,213	0,318	0,438
IX	0,5	0	0,001	—	0,003	0,002	0,002			

На рис. 2 представлена графическая зависимость $\bar{D}$ от состава. Кривая $\bar{D}$ — состав имеет максимум при соотношении $Co(ClO_4)_2$ 0,002 м/л и LiCl 0,008 м/л, что указывает на существование комплексов $CoCl_4^{--}$. Максимум кривой $\bar{D}$, отвечающий составу $CoCl_4^{--}$, наблюдается при 625 mμ, 650 mμ, и 675 mμ; это указывает на максимальное поглощение комплексом $CoCl_4^{--}$ в данном участке спектра.

Б. Кобальто(II)бромидные комплексы

Спектры поглощения растворов $CoBr_2$ в концентрированной бромистоводородной кислоте были обстоятельно исследованы Броде и Мортон [5].

Спектр поглощения $CoBr_2$ в концентрированной HBr, как показали Броде и Мортон, обнаруживает заметное сходство со спектром поглоще-

ния $CoCl_2$ в концентрированном растворе HCl, но сдвинут в область меньших частот колебаний.

Этот факт был принят во внимание при выборе волны для исследования кобальто(II)бромидных комплексов. Для этого исследования была приготовлена серия растворов в ацетоне по методу непрерывных изменений Джоба. Растворы готовились из дважды перекристаллизованного химически чистого бромистого лития, который после предварительной сушки в эксикаторе обезвоживался нагреванием выше 160° в токе азота. Растворы готовились объемом в 5 мл с общей концентрацией 0,01 м/л.

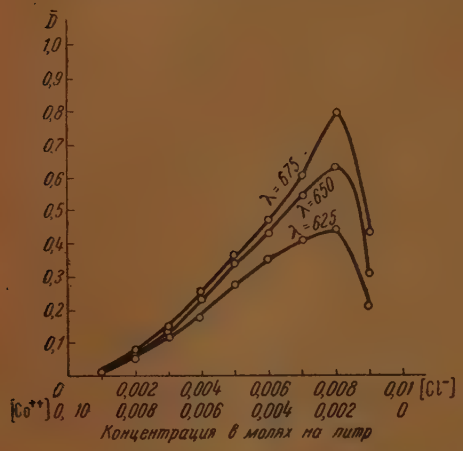


Рис. 2. Перхлорат кобальта + хлористый литий в ацетоне

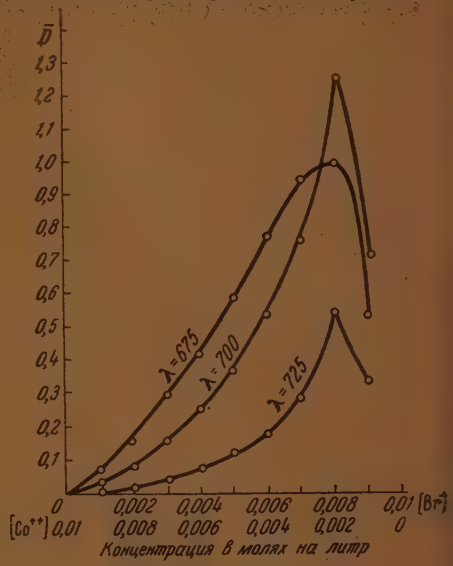


Рис. 3. Перхлорат кобальта + бромистый литий в ацетоне

Составы растворов и отвечающие им оптические плотности приведены в табл. 3.

На рис. 3 изображена функциональная зависимость $\bar{D}$ — состав. Максимум кривой при 675, 700 и 725 mμ приходится на состав 0,002 м/л $Co(ClO_4)_2$ и 0,008 м/л LiBr при 775, 700 и 725 mμ, что отвечает составу комплекса $CoBr_4^{--}$. Комплексы $CoBr_4^{--}$ имеют максимальное поглощение в участке спектра 675—725 mμ.

В. Кобальто(II)иодидные комплексы

Как показали Броде и Мортон [5], кривая поглощения CoJ_2 в концентрированной иодистоводородной кислоте похожа на кривую поглощения $CoBr_2$ в концентрированной бромистоводородной кислоте. Она сдвигается еще дальше в направлении низших частот и простирается в инфракрасную часть спектра. Это обстоятельство учитывалось при выборе длины волны для исследования состава кобальто(II)иодидных комплексов. Как в случаях *А* и *Б* состав комплексов исследовался по методу непрерывных изменений, для чего была приготовлена серия растворов $Co(ClO_4)_2$+ LiJ в ацетоне. Объем раствора 5 мл с общей концентрацией 0,0025 м/л. Исследовать растворы более высокой концентрации не представилось возможным из-за появления мути, которая постепенно переходила в осадок.

Ацетоновые растворы иодистого лития готовились из химически чистого кальбаумского препарата LiJ, состав которого контролировался аналитически. Применяемый ацетон очищался и испытывался, как опи-

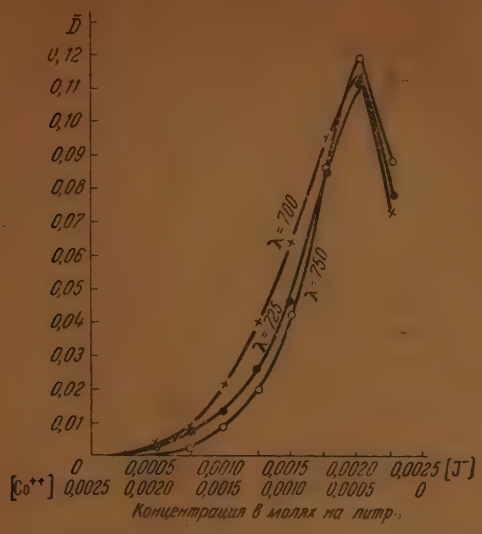


Рис. 4. Перхлорат кобальта + иодистый литий в ацетоне

Таблица 3

Оптические плотности ацетоновых растворов перхлората кобальта в присутствии бромистого лития

№ раствора	Составы растворов				Оптическая плотность $D_{набл}$			$\bar{D}$ при λ в mμ		
	$Co(ClO_4)_2$ в мл	LiBr в мл	конц. в м/л							
			$Co(Cl_4)_2$	LiBr	675 mμ	700 mμ	725 mμ	675 mμ	700 mμ	725 mμ
1	4,5	0,5	0,009	0,001	0,069	0,029	0,006	0,069	0,029	0,006
I	4,5	0	0,009	—	0	0	0			
2	4,0	1,0	0,008	0,002	0,160	0,078	0,017	0,160	0,078	0,017
II	4,0	0	0,008	—	0	0	0			
3	3,5	1,5	0,007	0,003	0,298	0,161	0,043	0,298	0,161	0,043
III	3,5	0	0,007	—	0	0	0			
4	3,0	2,0	0,006	0,004	0,421	0,250	0,076	0,421	0,250	0,076
IV	3,0	0	0,006	—	0	0	0			
5	2,5	2,5	0,005	0,005	0,590	0,367	0,018	0,590	0,367	0,118
V	2,5	0	0,005	—	0	0	0			
6	2,0	3,0	0,004	0,006	0,775	0,535	0,183	0,775	0,535	0,183
VI	2,0	0	0,004	—	0	0	0			
7	1,5	3,5	0,003	0,007	0,939	0,765	0,283	0,939	0,765	0,283
VII	1,5	0	0,003	—	0	0	0			
8	1,0	4,0	0,002	0,008	0,999	1,250	0,540	0,999	1,250	0,540
VIII	1,0	0	0,002	—	0	0	0			
9	0,5	4,5	0,001	0,009	0,533	0,720	0,340	0,533	0,720	0,340
IX	0,5	0	0,001	—	0	0	0			

Таблица 4

Оптические плотности ацетоновых растворов перхлората кобальта в присутствии лития

№ раствора	Состав растворов				Оптическая плотность D набл			$\bar{D}$ при λ в mμ		
	$Co(ClO_4)_2$ в мл	LiJ в мл	конц. в м/л							
			$Co(ClO_4)_2$	LiJ	700 mμ	725 mμ	750 mμ	700 mμ	725 mμ	750 mμ
1	4,5	0,5	0,00225	0,00025	0	0	0			
I	4,5	—	0,00225	—	0	0	0	0	0	0
2	4,0	1,0	0,0020	0,0005	0,004	0,004	0			
II	4,0	—	0,0020	—	0	0	0	0,004	0,004	0
3	3,5	1,5	0,00175	0,00075	0,009	0,009	0,003	—	—	—
III	3,5	—	0,00175	—	0	0	0	0,009	0,009	0,003
4	3,0	2,0	0,0015	0,0010	0,022	0,14	0,009			
IV	3,0	—	0,0015	—	0	0	0	0,022	0,014	0,009
5	2,5	2,5	0,001275	0,001225	0,040	0,027	0,021			
V	2,5	—	0,001275	—	0	0	0	0,040	0,027	0,021
6	2,0	3,0	0,0010	0,0015	0,064	0,047	0,043			
VI	2,0	—	0,0010	—	0	0	0	0,064	0,047	0,043
7	1,5	3,5	0,00075	0,00175	0,096	0,086	0,087			
VII	1,5	—	0,00075	—	0	0	0	0,096	0,086	0,087
8	1,0	4,0	0,0020	0,0005	0,115	0,113	0,120			
VIII	1,0	—	0,0020	—	0	0	0	0,115	0,013	0,120
9	0,5	4,5	0,00025	0,00225	0,074	0,079	0,089			
IX	0,5	—	0,00025	—	0	0	0	0,074	0,079	0,089

сано в литературе [6]. Составы растворов и отвечающие им оптические плотности приведены в табл. 4. На рис. 4 представлена кривая $\bar{D}$ — состав при длинах волн 700, 725, 750 mμ. Максимум кривой $\bar{D}$ — состав при указанных длинах волн отвечает составу 0,0005 м/л $Co(ClO_4)_2$ и 0,0020 м/л LiJ, что отвечает составу комплекса CoJ_4^{--}.

ВЫВОДЫ

1. В 0,1 м водных растворах перхлората кобальта присутствие синих комплексов установлено спектрофотометром Бекмана при концентрации хлористородородной кислоты, равной 2 м/л.

2. В ацетоновом растворе $Co(ClO_4)_2$ + LiCl с общей концентрацией 0,01 м/л установлено присутствие комплекса состава $CoCl_4^{--}$.

3. В растворах $Co(ClO_4)_2$ + LiBr в ацетоне с общей концентрацией 0,01 м установлено наличие комплексов состава $CoBr_4^{--}$.

4. В ацетоновых растворах $Co(ClO_4)_2$ + LiJ с общей концентрацией 0,0025 установлено присутствие комплексов состава CoJ_4^{--}.

5. Максимум поглощения комплексов от $CoCl_4^{--}$ до CoJ_4^{--} сдвигается в область меньших частот колебаний.

6. Во всех рассмотренных случаях максимумы кривых $\bar{D}$ — состав приходятся на соотношение грамионных концентраций иона кобальта к грамионным концентрациям ионов галогенов, равное 1 : 4.

Выражаю искреннюю благодарность проф. С. А. Щукареву и проф. М. В. Волькенштейну за интерес, проявленный к настоящей работе.

Военно-транспортная академия
Ленинград

Поступила
2. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Babo, Jahresberichte, S. 52, 1859.
2. Donnan a. Bassett, J. Chem. Soc., **81**, 939, 1902.
3. Job, Ann. Chim., **8**, 113, 1928.
4. Vosburgh a. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **63**, 437, 1941.
5. Brode a. Morton, Proc. Roy. Soc., **120**, (A) 21, 1928.
6. В. Палаузов. Химические реактивы, стр. 312, ОНТИ, 1935.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННОМ $AlCl_3$—NaCl КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм

Потенциалы разложения хлоридов металлов с применением в качестве растворителя расплавленного хлористого алюминия были определены рядом авторов. Нейман и Рихтер [1] определили потенциал разложения расплавленной системы $AlCl_3$ — NaCl в температурном интервале 640—746° С.

Потенциалы разложения хлоридов: $CdCl_2$, $SnCl_2$, AgCl, $BiCl_3$, $HgCl_2$ и $SbCl_3$ в $AlCl_3$ — KCl как растворителе (при температуре 250° С) были определены Избековым и Човныком [2]. Наконец, Интема с сотрудниками [3, 4, 5] определили потенциалы разложения большого числа хлоридов металлов (при 218° С), применяя в качестве растворителя расплав, состоящий из $AlCl_3$ (66% мол.), NaCl (20% мол.) и KCl (14% мол.).

Нейман и Рихтер, а также Избеков и Човнык пользовались методом $I - V$ кривых. Интема, кроме $I - V$ кривых, измерял потенциалы катодов, применяя алюминиевый электрод в качестве сравнительного. Данные этих авторов приведены в табл. 1. Величина для потенциала разложения хлористого алюминия Неймана и Рихтера пересчитана на температуру 250°, пользуясь их же температурным коэффициентом.

Хотя данные Интема относятся к 218° С, а данные Избекова и Човныка к 250°, их величины в этом отношении вполне сравнимы, так как такая небольшая разница в температурах (32°) может обусловить различие в величинах потенциалов разложения не более чем на 0,04 V.

Таблица 1

Хлориды	Потенциал разложения в вольтах			
	Интема, Вердик и Маршал (218°С)	Интема, Ваде, Твельмеер (218°С)	Избеков и Човнык (250°С)	Нейман Рихтер (250°С)
$AlCl_3$	2,09	2,02	1,82	1,93
$MnCl_2$	2,03	1,91	—	—
$ZnCl_2$	1,85	1,60	—	
$CdCl_2$	1,73	—	1,15	
			1,65	
$PbCl_2$	1,73	—	—	
$SnCl_2$	1,60	—	0,58	
$BiCl_3$	1,58	—	0,58	
AgCl	1,43	—	1,02	
$CoCl_2$	1,40	1,15	—	
CuCl	1,37	1,17	—	
$NiCl_2$	1,29	1,16		
$HgCl_2$	1,18	—	0,29	
$SbCl_3$	1,14	—	0,82	
HCl	1,04	0,87	—	

Как видно из табл. 1, в большинстве случаев величины потенциалов разложения одних и тех же хлоридов у разных авторов весьма расходятся. Эти расхождения настолько велики, что их трудно приписать влиянию

хлористого натрия, который вместе с хлористым калием применялся в работах Интема в качестве добавки к хлористому алюминию, игравшему роль растворителя. Таким образом, имеющиеся противоречивые данные не позволяют делать заключений об электродных потенциалах металлов, а также об электрохимическом ряде в этом растворителе. В настоящем исследовании нами было обращено внимание на получение по возможности достоверных значений потенциалов разложения хлоридов металлов, растворенных в расплавленной системе $AlCl_3$ — NaCl, с целью выяснения электрохимического ряда напряжений металлов.

Для этого, как и в предыдущих наших работах [6, 7], был использован метод построения I — V кривых. Однако в отличие от прежних исследований мы решили производить автоматическую запись I — V кривых, использовав для этой цели полярограф.

Полярографическое исследование расплавленных солей связано с применением твердых электродов, так как ртуть в качестве электродного материала для этой цели мало пригодна. Автоматическая съемка поляризационных кривых на твердых электродах впервые была осуществлена Дютуа, Россье и Маримиллэдом [8].

Эти авторы таким путем определили потенциалы разложения некоторых солей в неводных растворах и нашли, что применение прибора Гейровского дает возможность определять потенциалы разложения с большей точностью, чем обычный метод Леблана.

Полярографические исследования водных растворов с применением твердых электродов были также произведены Табури [9] и А. Шмидтом [10].

Позже Е. Скобец в ряде работ [11, 12] показал, что автоматическая запись с применением твердых электродов имеет ряд преимуществ перед применением обычного ртутного капельного электрода.

При полярографическом исследовании расплавленных солей эти преимущества имеют особенно большое значение.

Препараты, методика эксперимента и результаты измерений

Для выполнения намеченного исследования нами были приготовлены соответствующие хлориды металлов.

Хлористый алюминий получали очисткой продажного «Сублимата». Для этой цели смесь, состоящую из продажного хлористого алюминия «Сублимата», поваренной соли и алюминиевых стружек, помещали в алюминиевую реторту, из которой и производили перегонку в оттянутые пробирки. В случае необходимости препарат перегоняли вторично. Полученные белоснежные кристаллы хлористого алюминия не содержали никаких примесей.

Хлористый марганец готовили растворением в соляной кислоте основного карбоната, который в свою очередь осаждали содой из сульфата. Полученный гидрат хлористого марганца $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ обезвоживали в токе сухого хлористого водорода.

Аналогичным путем были получены: хлористый кадмий, хлористый кобальт, хлористый никель.

Хлористый цинк готовили, сперва осаждая двойную цинк-аммониевую хлористую соль, которую обезвоживали в токе хлористого водорода. Хлористый цинк очищали перегонкой из кварцевой реторты. Препарат представлял тяжелую белоснежную массу.

Хлористое серебро осаждали соляной кислотой из нитрата. Фильтрование, промывку и сушку препарата производили при красном освещении.

Хлорное железо получали хлорированием чистого электролитического железа в реторте. Перегонку вели при слабом подогревании в токе углекислого газа.

Полухлористую медь готовили нагреванием раствора хлорной меди с медной проволокой. Осадок CuCl промывали и сушили в атмосфере сернистого газа.

Хлористую сурьму получали хлорированием чистой металлической сурьмы. Полученный препарат дважды перегоняли. Аналогичным путем получали и хлористый висмут.

Все препараты сохраняли в запаянных пробирках.

В наших опытах растворителем был расплав $AlCl_3$—NaCl, в котором на один моль хлористого алюминия приходился один моль хлористого натрия. Количество исследуе-

мого хлорида составляло 5% молярных по отношению к комплексу $AlCl_3 \cdot NaCl$, установленному Кендаллем [13].

В некоторых случаях, которые будут специально указаны, применялись расплавы, содержащие значительно меньшие количества третьего компонента.

Расплав помещался в стеклянный сосуд с пришлифованной крышкой, в которую были вмонтированы платиновые электроды.

Анодом служила платиновая пластинка (площадью 1 см²), катодом — платиновая проволочка (0,3 мм). Сосуд вставлялся в селитряную баню, обогрев которой производился в электропечи с нихромовым сопротивлением. Температура печи поддерживалась постоянной при помощи терморегулятора Гереуса. Перед каждым измерением сосуд длительное время выдерживался в бане при постоянной температуре для того, чтобы по возможности избежать в расплаве возникновение конвекционных токов, нарушающие нормальный ход электролиза.

Настоящая работа выполнена на полярографе, изготовленном ленинградскими мастерскими треста «Геологоразведка». К прибору был приспособлен зеркальный гальванометр Ленинградского института физического приборостроения со следующей характеристикой: чувствительность $2{,}2 \cdot 10^{-9}$ амп., внутреннее сопротивление 190 ом, период колебания — 6,5 сек.

Полное успокоение зеркального гальванометра достигалось опытным путем, для чего в цепь был введен добавочный шунт.

Чувствительность гальванометра в условиях его полного успокоения определялась наново, когда S прибора равнялось единице. Для этого в цепь вводилось прецизионное сопротивление R и приложенное напряжение E измерялось при помощи потенциометра. Сила тока I на одно деление шкалы, равное одному миллиметру, определялась из уравнения:

$$I = \frac{E}{R \cdot a}$$

где a — отклонение зайчика гальванометра в миллиметрах.

Никаких особых мер по обновлению поверхностей электродов нами не предпринималось, так как в работе Скобец [12] было показано, что достаточно передвинуть движок на потенциометрическом барабане полярографа в нулевое положение (при замкнутой цепи электролизера), чтобы незначительные количества веществ, которые выделились на электродах за время съемки одной кривой, полностью растворились к началу следующей съемки.

Деполяризация электродов при замыкании их самих на себя описанным способом происходит довольно быстро, и зайчик гальванометра к началу новой съемки возвращается в исходное положение. Такой способ полярографирования на твердых электродах приводит к хорошо воспроизводимым результатам.

К потенциометрическому барабану полярографа, состоящему из 19 витков, было приложено напряжение точно 3,8 V. Таким образом, падение потенциала между двумя соседними, факсируемыми прибором ординатами составляло ровно 0,2 V.

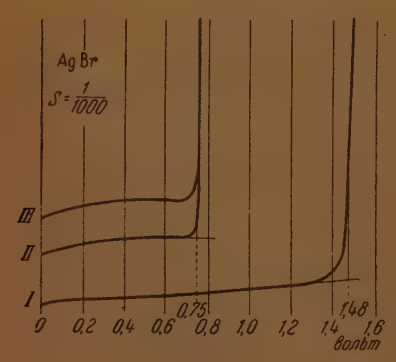


Рис. 1

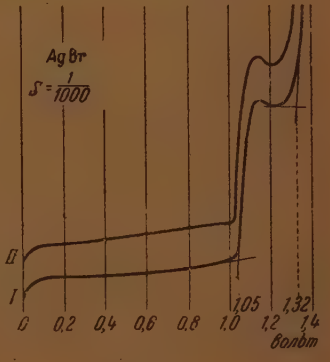


Рис. 2

Полученные нами полярограммы приведены на рис. 1—9.

Приведенные рисунки почти точностью воспроизводят полученные нами полярограммы с той разницей, что на оригиналах последних ход линий до их резкого перегиба в некоторых случаях имеет слегка волнистый характер (благодаря небольшим конвекционным токам), а линия после перегиба тоньше и бледнее, чем это показано на чертежах.

В целях экономии места мы приводим лишь наиболее характерные полярограммы. Вид остальных полярограмм такой же, как это показано на рис. 3 для $AlCl_3$ — NaCl.

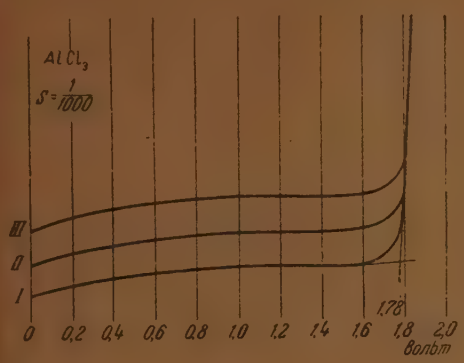


Рис. 3

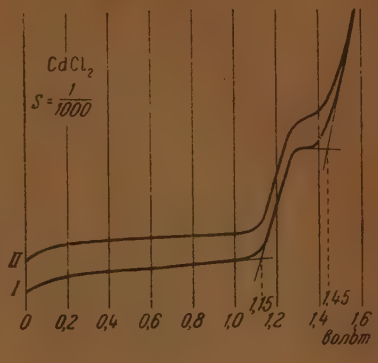


Рис. 4

Для определения пункта разложения линия хода кривой до перегиба продолжалась до ее пересечения с продолжением линии хода кривой после перегиба. Из точки пересечения опускался перпендикуляр на ось абсцисс, по которой откладывалось напряжение. Точка пересечения этого перпендикуляра с осью абсцисс и давала величину потенциала разложения. Для точного определения потенциала разложения полярограммы проектировались на миллиметровую бумагу. Это давало возможность определять потенциал разложения с точностью до 0,01 V.

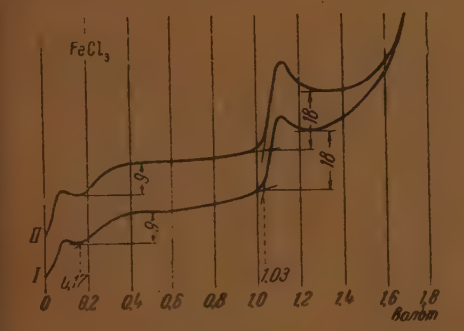


Рис. 5

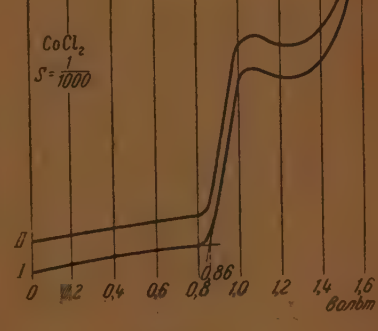


Рис. 6

Прежде чем приступить к измерению потенциалов разложения расплавленных хлоридов, мы получили несколько полярограмм для некоторых расплавленных бромидов, потенциалы разложения которых были определены Делимарским другими методами. Сюда относятся потенциалы разложения $PbBr_2$ и AgBr в $AlBr_3$ — NaBr как растворителе, а также сама расплавленная система $AlBr_3$ — NaBr. Приготовление бромидов описано в предыдущей работе [14]. Концентрации бромидов здесь были такими, как и в работе Делимарского и Колотти [14].

Величины потенциалов разложения этих бромидов приведены в табл. 2.

Величины потенциалов разложения из полярограмм получаются несколько ниже, чем измеренные по Леблану между двумя игольчатыми

Таблица 2

Бромид	Температура °С	Потенциал разложения в вольтах	
		Из I—V кривых по данным Делимарского и Колотти	Из полярограмм
$AlBr_3$	300	1,56	1,48
$PbBr_2$	300	1,16	1,13
$AgBr$	300	0,97	0,75

электродами. Это можно объяснить, во-первых, деполяризацией анода, имеющего бо́льшую поверхность, и, во-вторых, отсутствием при полярографических измерениях стеклянной диафрагмы, которая применялась в прежних исследованиях и затрудняла деполяризацию.

На рис. 1. представлены полярограммы систем $AlBr_3$ — NaBr(I) и AlB_3 — NaBr — AgBr(II и III).

На рис. 2 приведена полярограмма бромистого серебра, концентрация которого составляла около 0,1% молярных. При этом обнаруживается наличие двух потенциалов, что весьма трудно было заметить на I — V кривой, построенной обычным методом. Полярограмма 2 интересна в том отношении, что она позволяет довольно точно учесть зависимость потенциала разложения от концентрации, чего не давали прежние методы.

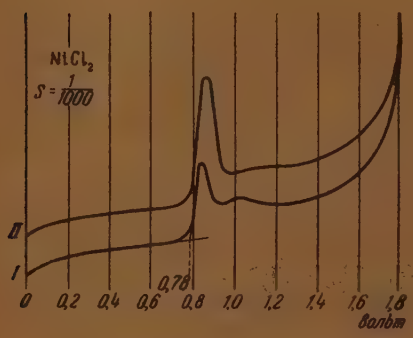


Рис. 7

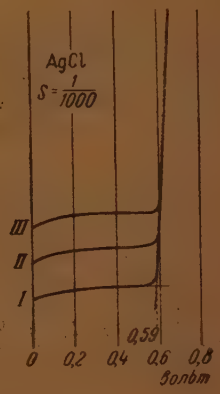


Рис. 8

Появление волны, свидетельствующей о достижении предельного тока, открывает перспективы полярографического определения небольших концентраций различных компонентов в расплавленных солях. Из приведенных примеров видно, что изучение характера I — V кривой в зависимости от концентрации наилучшим образом может быть осуществлено, если применять полярограф с автоматической записью. Предварительные опыты по исследованию расплавленных бромидов показали, что полярографический метод с успехом может быть применен для определения потенциалов разложения расплавленных солей.

В дальнейшем нами были получены полярограммы для расплавленных хлоридных систем, из которых были определены соответствующие потенциалы разложения. Результаты этих определений приведены на рисунках 3—9 и в табл. 3. Для сравнения здесь же приведены данные Избекова и Човныка, которые мы считаем наиболее достоверными.

Таблица 3

№ п/п	Хлорид	Т-ра °С	Потенциал разложения из полярографических данных	Потенциал разложения по данным Избекова и Човныка
1	$AlCl_3$	300°	1,78	1,82
2	$MnCl_2$	300°	1,63	—
3	$ZnCl_2$	300°	1,30	—
4	$CdCl_2$	300°	1,15	1,15
5	$FeCl_3$	300°	1,03	—
6	$PbCl_2$	300°	1,02	—
7	$CoCl_2$	300°	0,86	—
8	CuCl	300°	0,83	—
9	$NiCl_2$	300°	0,78	—
10	$SbCl_3$	300°	0,75	0,82
11	AgCl	300°	0,72	1,02
12	$SnCl_2$	300°	0,62	0,58
13	$BiCl_3$	300°	0,57	0,58
14	$HgCl_2$	300°	0,35	0,29

Обсуждение результатов

Как и в случае расплавленных бромидов, потенциалы разложения хлоридов, определенные нами из полярограмм, несколько ниже, чем найденные Избековым и Човныком из $I - V$ кривых, полученных по Леблану. Объяснение этому приведено нами выше.

За исключением потенциала разложения хлористого серебра, потенциалы разложения остальных хлоридов, определенные Избековым и Човныком, довольно близки к нашим величинам. Наоборот, величины Интема, Вердик и Маршалл весьма отличаются от наших данных.

Различия в температурах и концентрациях исследуемых хлоридов не так велики, чтобы ими можно было объяснить столь большие расхождения.

Особый интерес представляют полярограммы, на которых обнаруживается по нескольку потенциалов. Такие случаи нами установлены для AgCl, $CdCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$ и $CoCl_2$. На примере хлористого серебра было показано, что второй потенциал появляется, если применять расплавы, содержащие незначительные концентрации AgCl. Если взять насыщенный раствор хлористого серебра, то на полярограмме получается один потенциал разложения, отвечающий 0,59 V (рис. 8). Если же исследовать раствор, содержащий 0,1% (молярных) AgCl, то на полярограмме получается два потенциала, первый — 0,72 V, второй — 1,12 V (рис. 9).

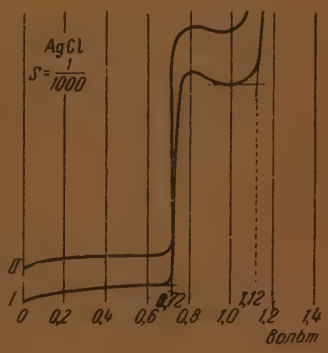


Рис. 9

Первый потенциал, очевидно, отвечает разряду ионов серебра. Этот потенциал сдвигается при уменьшении концентрации (в нашем случае с 0,59 V до 0,72 V). Второй потенциал, возможно, соответствует выделению серебра из комплексного иона. Аналогичные соотношения наблюдаются для хлористого кадмия и хлористого кобальта. Эти хлориды плохо растворимы в хлористом алюминии, что обусловило необходимость работать с малыми концентрациями, благодаря чему и удалось обнаружить вторые потенциалы.

В случае хлористого никеля второй потенциал, вероятно, принадлежит алюминию. Здесь концентрация хлористого никеля оказалась столь незначительной, что удалось получить предельный ток и соответствующую волну для никеля.

Полярограмма для хлорного железа получена для раствора, содержащего 0,1% молярных $FeCl_3$. Первый потенциал соответствует восстановлению хлорного железа до хлористого, второй потенциал отвечает выделению чистого железа. Такое предположение подтверждается и тем фактом, что высота волны для второго потенциала ровно вдвое больше, чем для первого (что видно из рис. 5).

Полярограммы для AgBr, AgCl, $CdCl_2$ представляют интерес и в том отношении, что при более детальном изучении их вида в зависимости от концентраций компонентов они открывают перспективы определения состава комплексных ионов в расплавленных солях. Наши дальнейшие исследования в области полярографии расплавленных солей будут посвящены этому вопросу.

Учитывая большую чувствительность полярографического метода к изменениям концентраций, надежные и сравнимые величины потенциалов разложения могут быть получены только при том условии, если работать с концентрациями ионов одного порядка. К сожалению, в отношении расплавленных солей это не всегда возможно, так как степень и характер комплексообразования в расплавах для нас в большинстве случаев неизвестны. Однако, благодаря большой чувствительности, объективности и быстроте выполнения эксперимента, полярографический метод определения потенциалов разложения расплавленных солей имеет несомненное преимущество перед обычным методом снятия $I - V$ кривых по Леблану. Поэтому электрохимический ряд напряжений металлов (в расплавленной системе $AlCl_3$ — NaCl), определенный нами полярографически, может претендовать на достаточную достоверность. Как видно из табл. 4, он почти совпадает с рядом Избекова и Човныка, однако значительно полнее его.

Таблица 4

Авторы	Порядок металлов в ряду напряжений
Наш ряд	Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Pb, Co, Cu, Ni, Sb, Ag, Sn, Bi, Hg
Ряд Избекова и Човныка	Al, Cd, Ag, Sb, Sn, Bi, Hg

Положение серебра в ряду Избекова и Човныка зависит от того, что авторы приняли величину потенциала разложения, полученную при малой концентрации AgCl, и отвечающую выделению серебра из комплексного иона. Действительно, как видно из рис. 9, при концентрации хлористого серебра, равной 0,1% (молярных), мы получили величину для второго потенциала разложения, близкую к величине Избекова и Човныка. Этот пример подчеркивает необходимость более тщательно учитывать концентрации при определении потенциалов разложения в расплавленных солях. В прежних исследованиях [15, 16, 17, 18, 19], в том числе в цитируемой работе Избекова и Човныка, на это обстоятельство не обращали должного внимания, полагая, что изменение концентрации мало влияет на величины потенциалов разложения. Тем не менее надо признать, что благодаря комплексообразованию в расплавленных солях изменения в соотношениях между компонентами могут оказать весьма существенное

влияние на характер $I - V$ кривой, что особенно удобно наблюдать при полярографическом исследовании.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
1.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Neumann u. H. Richter, Z. Elektrochem., **31**, 296, 1925.
2. В. Избеков и Н. Човнык, Зап. Ін-ту Хімії **4**, 57, 1937.
3. W. Wade, J. Twellmeyr, S. Intema, L. Intema, Trans. Electrochem. Soc., **78**, 14, 1940.
4. R. Verdieck, L. Intema, J. phys. Chem., **46**, 344, 1942.
5. E. Marschall, L. Intema, J. phys. Chem., **46**, 353, 1942.
6. Ю. Делимарский, Е. Скобец, Журн. физ. хим., **20**, 1005, 1946.
7. Ю. Делимарский, Е. Скобец, В. Рябоконь, Журн. физ. хим., **21**, 843, 1947.
8. M. Dutoit, Réun. internat. de chim. phys. (Paris.), **13**, 8, 1934.
9. M. Taboury, Compt. rend., **208**, 887, 1939.
10. A. Schmidt, Z. Elektrochem., **44**, 699, 1938.
11. Е. Скобец и С. Качерова, Зав. лаборат., **13**, 133, 1947.
12. Е. Скобец, Н. Атаманенко, Л. Беренблюм. Зав. лабор., **2**, 1948.
13. J. Kendall, E. Crittenden, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **45**, 963, 1923.
14. Ю. Делимарский, А. Колотти, Зап. Ін-ту Хімії, **9**, 176, 1947.
15. В. Избеков, Z. phys. Chem., **116**, 304, 1925.
16. В. Избеков, Z. anorgan. Chem., **185**, 324, 1929.
17. В. Избеков, Г. Захарченко, Зап. Ін-ту Хімії, **2**, 721, 1935.
18. В. Избеков, Ю. Делимарский, Зап. Ін-ту Хімії, **3**, 541, 1936.
19. В. Избеков, Е. Скобец, Зап. Ін-ту Хімії, **4**, 85, 1937.

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова

Многочисленные термодинамические исследования привели к установлению предельного закона Генри

$$\lim_{N_2 \to 0} f_2 / N_2 = K(P, T), \tag{1}$$

где f_2 — летучесть растворенного вещества, N_2 — его молярная доля и K — зависящая от температуры и давления константа, известная под названием коэффициента Генри.

Давно было известно [1], что

$$\lim_{N_2 \to 0} \left(\frac{\partial f_2 / N_2}{\partial N_2} \right) \neq 0, \tag{2}$$

но до работы Кричевского и Ильинской [2], повидимому, никто не отдавал себе отчета, что из-за неравенства (2) пользование предельным законом Генри для передачи фазовых равновесий в ряде случаев может привести к серьезным ошибкам даже в пределе, когда молярная доля растворенного вещества стремится к нулю. Кричевский и Ильинская показали это для парциального молярного объема растворенного вещества.

На основании анализа концентрационной зависимости парциальных молярных величин в бесконечно-разбавленных растворах Кричевский и Ильинская [2] показали, что для разбавленных растворов неэлектролитов

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K(P, T) - A(P, T)[1 - N_1^2], \tag{3}$$

где $A(P, T)$ — константа, зависящая от температуры и давления.

Концентрационная зависимость $\frac{f_2}{N_2}$ в уравнении (3) такая же, какую Гильдебранд [3] дает для правильных растворов, и с этой точки зрения мы можем сказать, что всякий разбавленный раствор неэлектролита является правильным раствором.

Предположение Гильдебранда о том, что энтропия правильного раствора та же самая, что и энтропия идеального раствора такой же концентрации, не является необходимым для справедливости уравнения (3). Из уравнения (3) можно показать, что совпадение значений энтропий правильного и идеального растворов имеет место только в том случае, когда A не зависит от температуры.

Другим интересным следствием независимости константы A от температуры, как это легко показать простыми термодинамическими выкладками, является отсутствие концентрационной зависимости у парциальных молярных теплоемкостей.

Уравнение (3) неудобно для практических расчетов, так как обычно известна величина не $K(P, T)$, а $K(P_1^0, T)$, где P_1^0 — давление насыщенного пара растворителя.

Но

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_2}{RT}, \tag{4}$$

где $\overline{V}_2$ — парциальный молярный объем растворенного вещества при N_2, равном нулю.

Поэтому

$$RT \ln K(P, T) = RT \ln K(P_1^0, T) + \int_{P_1^0}^{P} \overline{V} dP. \tag{5}$$

Подстановка значения $K(P, T)$ из уравнения (5) в уравнение (3) дает

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K(P_1^0, T) + \int_{P_1^0}^{P} \overline{V} dP - A(P, T)[1 - N_1^2]. \tag{6}$$

Настоящая работа была посвящена экспериментальной проверке уравнения (6). Такую проверку легче произвести на примере жидкость — малорастворимый газ. Нами были выбраны системы азот — бензол и водород — бензол, т. е. системы, в которых оба компонента раствора являются неполярными веществами.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из трех основных частей: автоклава высокого давления, в котором достигалось равновесие жидкость — газ, пьезометра для измерения объема раствора газа в жидкости и стеклянной вакуумной части для анализа пробы жидкой фазы.

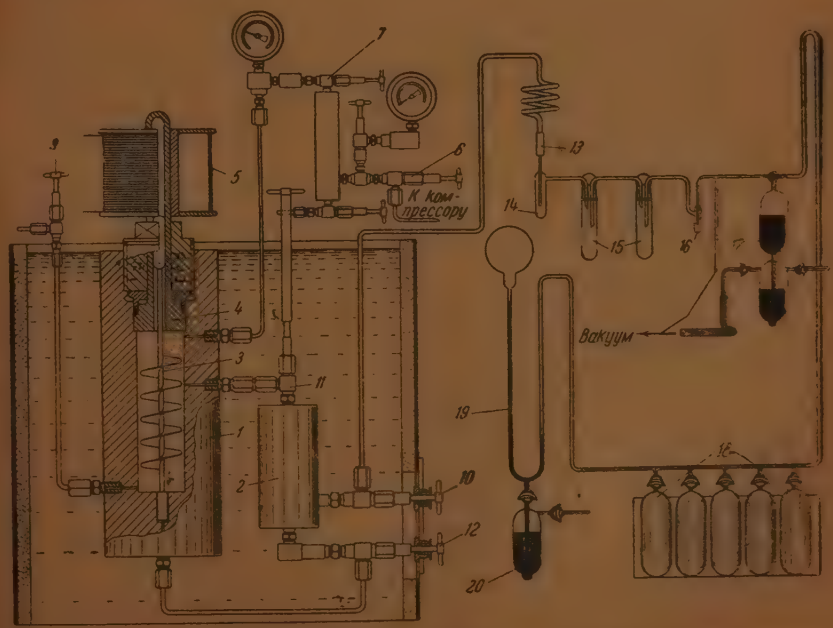


Рис. 1. Схема установки для определения растворимости и объемов растворов газов в жидкостях под давлением.

Пьезометр *2* — стальной цилиндр емкостью около 24 см³— в своей верхней и нижней частях соединен со стальным двухлитровым автоклавом *1*. Уровень жидкости в автоклаве значительно выше верхнего соединения с пьезометром, так что последний всегда заполнен жидкостью.

Электромагнитная мешалка *3* перемешивает раствор и создает циркуляцию раствора между автоклавом и пьезометром. Для последней цели мешалка имеет на своем нижнем конце поршенек — опрокинутое ведерце с несколькими отверстиями на боковой поверхности, двигающийся в узком канале нижней части автоклава.

Соленоид *5*, надетый на головку из немагнитной стали *4* и соединенный с прерывателем тока, приводит в действие электромагнитную мешалку. Даже при использовании теоретической производительности мешалки на несколько процентов, содержимое пьезометра многократно обновляется в продолжение одного часа.

Автоклав и пьезометр помещены в водяной термостат, снабженный мешалкой и ртутнотолуоловым терморегулятором (на схеме не указаны). Температура в термостате поддерживалась с точностью до $\pm 0{,}1^\circ$ С. Пьезометр через спай медь — стекло соединен со стеклянной вакуумной частью установки. Последняя состоит из приемника пробы *14*, двух ампул *15* для вымораживания жидкости, соединенных с установкой на нормальных шлифах, контрольной ловушки для улавливания паров жидкости *16*, ручного ртутного насоса типа Теплера *17*, газовых приемников *18*, помещенных в воздушный термостат, и закрытого ртутного манометра *19*.

Объемы газовых приемников *18* и подводящих трубок от крана ртутного насоса *17* до положения ртутного мениска в манометре *19* были измерены с точностью до 0,1 см³.

Калибровку объема пьезометра производили по бензолу, залитому в автоклав. Бензол из пьезометра перегоняли под вакуумом и конденсировали жидким воздухом в ампулах *15*. После конца перегонки отъединяли ампулы от установки, быстро удаляли вакуумную смазку с их шлифов, закрывали ампулы и взвешивали их.

По удельному весу бензола при температуре калибровки (всегда 25° С) и весу вымороженного бензола легко вычислить объем пьезометра. Средняя погрешность измерения не превышала 0,025%. Как показали контрольные опыты, увеличение объема пьезометра при повышении давления находится в пределах погрешности калибровки пьезометра при атмосферном давлении.

Баллонные газы, содержавшие от 0,5 до 1% кислорода, освобождались от последнего промывкой медно-аммиачным раствором по методу Ван-Брунта [4]. Содержание кислорода после очистки не превышало 0,05%. Бензол высушивали над хлористым кальцием, перегоняли, подвергали трех-четырехкратному вымораживанию и снова перегоняли. Удельный вес очищенного бензола был равен 0,8735 при 25° С.

До начала эксперимента откачивали установку вакуумным масляным насосом, затем отключали стеклянную часть от установки высокого давления и в автоклав и пьезометр вводили бензол.

Газ, очищенный от кислорода и собранный в газгольдер, сжимали компрессором, пропускали через систему фильтров для очистки от влаги и масла и подавали в установку. Давление газа замеряли образцовым манометром Бурдона с гарантированной погрешностью 0,35%. После подачи газа пускали в ход электромагнитную мешалку. Равновесие достигалось со стороны более высоких давлений. Для отбора пробы пьезометр отключали от автоклава и соединяли ее стеклянной, предварительно эвакуированной, аналитической частью установки.

Бензол из приемника пробы *14* перегоняли под вакуумом в ампулы *15*, где его вымораживали жидким воздухом. Ртутным насосом *17* газ нацело перекачивали в газовые приемники *18* и замеряли его давление. В зависимости от ожидаемого количества газа к установке подключали один или несколько приемников с тем, чтобы перепад давления на манометре составлял 400—500 мм Hg. Давление замеряли с точностью до 0,5 мм Hg. После замера давления газа ампулы с вымороженным бензолом отъединяли от установки и взвешивали с точностью до 0,001 г при весе бензола около 20 г.

Вибе и Тремери [5] для определения объемов ненасыщенных растворов насыщали жидкость газом при некотором давлении, быстро повышали давление и брали пробы для анализа. Нами был выбран иной путь определения объемов ненасыщенных растворов. В процессе растворения, поддерживая давление постоянным, мы отбирали пробы и анализировали ненасыщенные растворы. Таким путем были получены изобары молярный объем раствора — его состав. Мы оцениваем суммарную погрешность измерений растворимости в 0,5%. Ошибка при измерении объемов растворов не превышает 0,1—0,2%.

Растворимость азота в бензоле измеряли при атмосферном давлении Юст [6] и Хориути [7], а при давлениях до 300 атм и температурах от 30 до 125° С Миллер и Додж [8]. Мы определили растворимость азота в бензоле при 25° С и давлениях от 25 до 800 атм, а также молярные объемы насыщенных растворов при этих давлениях (табл. 1). Данные Миллера и Доджа, экстраполированные $\left(\lg N_2 \text{ против } \frac{1}{T}\right)$ на 25° С, хорошо согласуются с измерениями растворимости, выполненными нами.

Таблица 1

Растворимость и молярные объемы насыщенных растворов азота в бензоле при 25С°

P, атм	$N_2 \cdot 10^2$	V, см³/моль	P, атм	$N_2 \cdot 10^2$	V, см³/моль
1	0,00	89,35	257	8,86	84,03
26,8	1,16	—	302	10,0	82,99
49,4	2,04	88,10	476	13,9	80,15
97,8	3,95	87,41	536	15,0	79,73
142	5,47	86,21	563	15,4	79,51
194	7,17	85,06	775	19,1	76,79

Для определения парциальных молярных объемов азота в его растворах в бензоле мы измерили объемы растворов при различных составах и давлениях. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Молярные объемы ненасыщенных растворов азота в бензоле при 25°С, см³/моль

49,4 атм.		195 атм.		388 атм.		485 атм.		776 атм	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	88,91	0,000	87,73	0,000	86,52	0,000	85,92	0,000	84,37
1,967	88,16	1,084	87,38	5,348	84,72	6,118	83,69	1,016	83,95
2,202	88,10	7,17	85,06	6,134	84,28	11,86	81,52	9,650	80,49
		7,528	85,02	12,01	82,42	13,19	81,29	11,95	79,57
				13,38	81,95	16,79	79,99	14,41	78,54
								18,14	77,10
								18,93	76,90
								19,11	76,79

Литературные данные по растворимости водорода в бензоле весьма различаются между собой. При атмосферном давлении и 25° С растворимость водорода в бензоле определил Юст[6], а затем Хорпути [7]. Растворимость водорода в бензоле под давлением 50, 100, 300 атм и температурах от 25 до 240° С измерили Ипатьев и Левина [9].

Мы определили растворимость водорода в бензоле при 25° С и давлениях от 50 до 500 атм, а также объемы насыщенных растворов водорода в бензоле при тех же условиях (табл. 3).

Данные Ипатьева и Левиной отличаются от наших на 5—6%. Причина такого расхождения осталась для нас невыясненной.

Таблица 3

Растворимость и молярные объемы насыщенных растворов водорода в бензоле при 25°С

P атм	$N_2 \cdot 10^2$	V см³/моль	P атм	$N_2 \cdot 10^2$	V см³/моль
1	0,00	89,35	281	6,08	83,88
49,4	1,14	88,44	294	6,42	83,53
97,8	2,28	87,30	388	8,51	81,81
196	4,36	85,63	429	9,04	81,28
232	5,09	84,85	454	9,60	80,70
239	5,20	84,71	487	10,2	80,23

Таблица 4

Молярные объемы ненасыщенных растворов водорода в бензоле при 25°С, см³/моль

49,4 атм		97,8 атм		388 атм		582 атм		776 атм	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	88,91	0,000	88,48	0,000	86,52	0,000	85,35	0,000	84,37
0,793	88,51	0,908	88,12	3,435	84,56	1,478	84,55	10,75	78,29
0,9341	88,38	1,217	87,81	5,951	83,23	6,006	80,91		
1,143	88,43	2,141	87,30	8,507	81,81				

Обсуждение результатов

Точным уравнением растворимости для разбавленных растворов является уравнение (6). Но для применения этого уравнения надо располагать значениями $\overline{V}_2$ при различных давлениях.

По данным о зависимости молярного объема раствора от его состава мы вычислили по методу засечек парциальные молярные объемы водорода и азота, причем изобары молярный объем раствора — молярная доля растворенного газа оказались прямыми линиями. Следовательно, парциальные молярные объемы этих газов не зависят от состава раствора.

Таблица 5

Парциальные молярные объемы водорода, растворенного в бензоле при 25°С, см³

P атм	49,4	97,8	388	582	776
$\overline{V}_2$	34,6	33,8	31,8	28,8	27,8

Зависимость парциального молярного объема водорода от давления оказалась прямолинейной. Прямая $\overline{V}_2 - P$, проведенная по способу наименьших квадратов, при равном нулю давлении дает значение $\overline{V}_2$, равное 35,4 см³, что в пределах погрешности измерений совпадает со значением для $\overline{V}_2$, найденным Хориути [7], 36 см³.

Парциальный молярный объем азота в его растворе в бензоле при атмосферном давлении и 25° С по данным Хориути [7] равен 53 см³, по данным Кричевского и Ильинской [2] 54 см³. Кривая $\overline{V}_2 - P$, построенная по нашим экспериментальным данным, при равном нулю давлении дает значение $\overline{V}_2$, равное 53 см³.

Таблица 6

Парциальные молярные объемы азота, растворенного в бензоле при 25°С, см³

P атм	49,4	195	388	485	776
$\overline{V}_2$	52,6	51,9	52,8	50,5	44,5

Независимость $\bar{V}_2$ от состава раствора влечет за собой независимость A от давления [10]. Поэтому для проверки уравнение (6) удобно представить в виде:

$$\lg \frac{f_2}{N_2} - \frac{1}{2{,}303\,RT} \int_{P_1^0}^{P} \bar{V}_2\, dP = \lg K(P_1^0, T) - \frac{A(P, T)}{2{,}303\,RT}(1 - N_1^2). \qquad (7)$$

Значения $\int_{P_1^0}^{P} \bar{V}_2\, dP$ вычислялись графическим методом. При вычислении значений летучести по правилу Льюиса-Рендалла [1] учитывалось содержание бензола в газовой фазе по данным Кричевского и Гамбурга [11] для азота и по данным Кричевского и Кальварской [12] для 1 : 3 азотоводородной смеси, экстраполированным на чистый водород. Значения летучестей азота и водорода взяты из работ Деминга и Шуп [13].

Таблица 7

Константа A и коэффициент Генри для водорода и азота, растворенных в бензоле, при 25°С

Газ	K атм/мол. доля	A см³.атм
Водород . . .	4230	29700
Азот	2320	45000

По данным Хориути коэффициент Генри для азота, растворенного в бензоле при 25° С, равен 2270 атм/мол. доля. Расхождение порядка 2% находится в пределах суммарной погрешности экспериментов, нашего и Хориути.

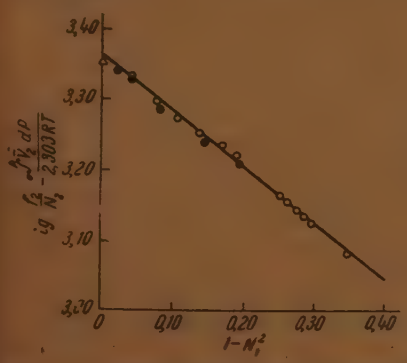


Рис. 2. Растворимость азота в бензоле при 25° С. Проверка уравнения Кричевского-Ильинской. ○ — авторы, ● — Миллер и Додж, Δ — Хориути

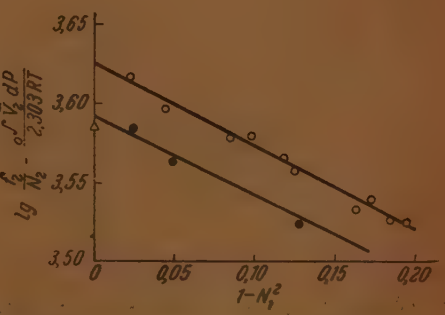


Рис. 3. Растворимость водорода в бензоле при 25° С. Проверка уравнения Кричевского-Ильинской. ○—авторы, ● — Ипатьев и Левина, Δ — Хориути

Произведенная проверка (рис. 2, 3) показывает, что уравнение Кричевского-Ильинской хорошо передает полученный нами экспериментальный материал. Уравнение же Кричевского-Казарновского [14]:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K(P_1^0, T) + \int_{P^0}^{P} \bar{V}_2^* dP, \qquad (8)$$

где $\bar{V}_2^*$ — кажущийся парциальный молярный объем растворенного газа при N_2, равном нулю, снова обнаружило свой эмпирический характер.

Показанное Кричевским и Ильинской [2] расхождение между значениями $\bar{V}_2$ — истинного парциального молярного объема и $\bar{V}_2^*$ — кажущегося парциального молярного объема подтвердилось и в случае исследованных нами систем. Для водорода, растворенного в бензоле, значение $\bar{V}_2^*$ не зависело от давления (рис. 5) и было равно 21,3 см³ в резком отличии от значений $\bar{V}_2$, приведенных в табл. 5. Для системы азот — бензол мы впервые встретились со случаем, когда график $\lg f_2/N_2$ против P не является прямой линией (рис. 4). Значение $\bar{V}_2^*$ менялось от 13 см³ при давлении насыщенного пара бензола до 33 см³ при высоких давлениях, снова в полном расхождении с данными табл. 6.

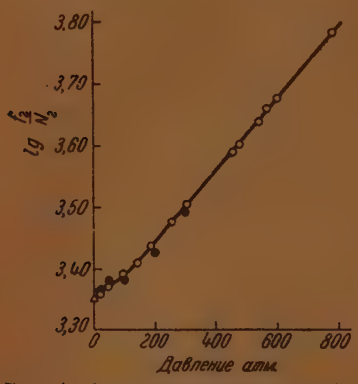


Рис. 4. Растворимость азота в бензоле при 25° С. Проверка уравнения Кричевского-Казарновского. ⊙ — авторы, ● — Миллер и Додж, Δ — Хориути.

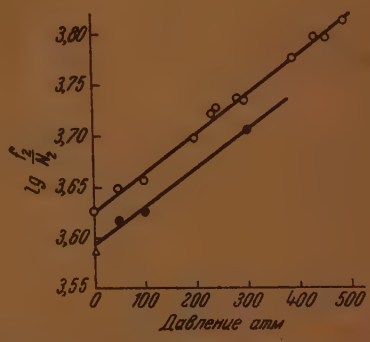


Рис. 5. Растворимость водорода в бензоле при 25° С. Проверка уравнения Кричевского-Казарновского. ○ — авторы, — ● Ипатьев и Левина, Δ — Хориути.

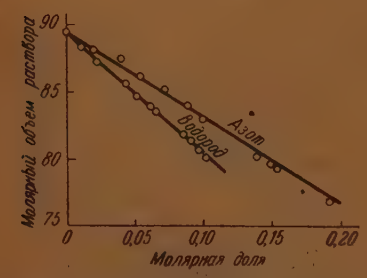


Рис. 6. Молярные объемы насыщенных растворов водорода и азота в бензоле при 25°С

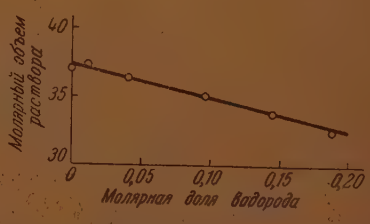


Рис. 7. Молярные объемы насыщенных растворов водорода в жидком аммиаке при 100°С

Объемные соотношения в насыщенных растворах

При рассмотрении экспериментальных данных обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривые $V - P$ и $N_2 - P$ для насыщенных растворов имеют подобный вид. Мы предположили, что в насыщенных растворах соблюдается соотношение:

$$V_{sat} = V_1^0 + BN_{2,\,sat}, \tag{8}$$

где V_{sat} и $N_{2,sat}$ молярный объем и молярная доля насыщенного раствора, V_1^0 — молярный объем чистого растворителя при давлении его насыщенного пара, а B — константа, зависящая только от температуры.

Уравнение (8) было с успехом проверено нами (рис. 6, 7, 8, 9) на пяти системах: бензол — водород при 25° С (авторы), бензол — азот при 25° С (авторы), аммиак — водород при 100° С (Вибе и Тремери [5]), декан — метан при температурах 37,8, 71,1, 104,4, 137,8, 171,1°С (Ример, Олдс, Сейдж и Лейси [15]) и гексан — метан при температурах 37,8 и 71,1°С (Сейдж, Вебстер, Лейси [16]).

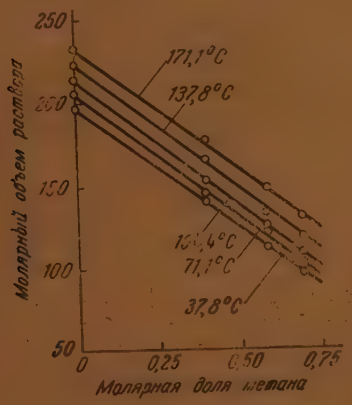


Рис. 8. Молярные объемы насыщенных растворов метана в декане

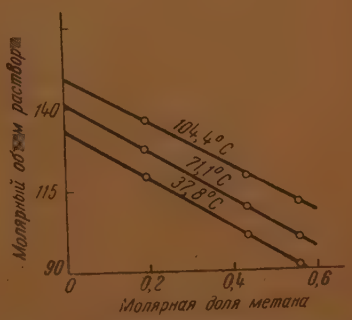


Рис. 9. Молярные объемы насыщенных растворов метана в гексане

Представляет интерес установить зависимость константы B от других параметров раствора.

Дифференцирование уравнения (8) по давлению дает:

$$\left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосх}} = B\left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосх}}. \tag{9}$$

При постоянной температуре

$$\left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial N_2}\right)_P \left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{\text{сосх}} + \left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial P}\right)_{N_2}. \tag{10}$$

Воспользовавшись уравнением

$$V = N_1\bar{V}_1 + N_2\bar{V}_2, \tag{11}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосх}} = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)\left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосх}} + \left[N_1\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P}\right)_{N_2} + N_2\left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial P}\right)_{N_2}\right]. \tag{12}$$

Переходя к пределу, когда N_2 стремится к нулю, получаем

$$\lim_{N_2 \to 0} \left(\frac{\partial V_{sat}}{\partial P}\right)_{T,\,\text{coex}} = (\bar{V}_2 - V_1^0)\left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{T,\,\text{coex}} + \left(\frac{\partial V_1^0}{\partial P}\right)_{N_2=0}, \qquad (13)$$

где V_1^0 относится к давлению P_1^0.

Но

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial P}\right)_{\substack{T,\,\text{coex}\\ N_2 \to 0}} \cong \frac{1}{K(P_1^0, T)} \qquad (14)$$

$$B = \bar{V}_2 - V_1^0 - KV_1^0\beta_1^0, \qquad (15)$$

где β_1^0 — коэффициент сжимаемости чистого растворителя.

По известным значениям $\bar{V}_2$, V_1^0, β и K для систем бензол — водород, бензол — азот при 25° С мы вычислили значения коэффициента B по уравнению (15) и сравнили их с экспериментальными значениями этого коэффициента (рис. 6). Результаты вычислений приведены в таблице 9.

Таблица 9

Сравнение значений коэффициента B для систем бензол — азот и бензол — водород при 25°С. (B в см³/мол. доля)

Газ	Эксп.	Вычисл.
Водород	89,8	90,9
Азот	68,5	56,7

Совпадение значений коэффициента B для системы водород — бензол можно считать хорошим, а для системы азот — бензол удовлетворительным.

К сожалению, уравнение (8) пока приходится считать лишь удачным эмпирическим уравнением, так как наши попытки дать этому уравнению теоретическое обоснование не увенчались успехом.

Выводы

Теория разбавленных растворов для своей проверки требует не только данных по растворимости, но и данных по объемам растворов. Из-за экспериментальных трудностей такие работы для систем жидкость — газ насчитываются единицами. Так как в этих работах экспериментаторы не ставили своей целью увязать объемные данные с данными растворимости, то работы эти относятся, главным образом, к концентрированным растворам, где легче проследить зависимость объемов растворов от состава, чем в разбавленных растворах. Важной задачей являются накопление и обобщение экспериментальных данных по объемным и фазовым соотношениям в разбавленных растворах.

Полученные нами экспериментальные данные дали возможность провести однозначную проверку уравнения Кричевского-Ильинской и подтвердили это уравнение.

Снова было показано, что уравнение Кричевского-Казарновского является эмпирическим уравнением, так как оно не даст правильного значения парциального молярного объема растворенного вещества.

На ряде примеров было показано, что молярный объем насыщенного раствора газа в жидкости является линейной функцией молярной доли газа в таком растворе.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
29.I.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, русск. перев., ОНТИ, 1936.
2. И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, Журн. физ. хим., 19, 621, 1945.
3. Д. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, русск. перев., ГОНТИ, 1938.
4. Van Brunt, J. Am. Chem. Soc,. 36, 1448, 1914.
5. R. Wiebe a. T. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 57, 2606, 1935.
6. J. Just, Zschr. physik. Chem., 37, 342, 1901.
7. J. Horiuti, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 17, 125, 1931.
8. Ph. Miller a. B. Dodge, Ind. Eng. Chem., 32, 343, 1940.
9. В. В. Ипатьев и М. И. Левина, Журн. физ. хим., 6, 632, 1935.
10. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Г.Х.И., 1946.
11. И. Р. Кричевский и Д. Ю. Гамбург, Журн. физ. хим., 17, 215, 1943.
12. И. Р. Кричевский и Р. С. Кальварская, Журн. физ. хим., 14, 746, 1940.
13. W. Deming a. L. Shupe, Phys. Rev., 37, 638, 1931; 38, 848, 1932.
14. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарановский, Журн. физ. хим., 6, 1320, 1935.
15. H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1526, 1942.
16. B. H. Sage, D. C. Webster a W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 28, 1045., 1936.

О ТЕПЛОТАХ ИСПАРЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ. I

В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид

Скрытые молекулярные теплоты испарения смесей можно определить в основном, тремя методами, которые дают, как показал Киреев [1] вполне согласующиеся между собой результаты.

Первый метод — калориметрический — состоит в непосредственном экспериментальном определении величины теплоты испарения. Второй метод заключается в вычислении ее из теплот испарения чистых компонентов и их теплот смешения. Третий метод основан на вычислении теплоты испарения смеси из данных по давлению пара с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$L = RT^2 \frac{dP}{dT} \cdot \frac{1}{P}. \tag{1}$$

Здесь под L подразумевается дифференциальная теплота испарения смеси, т. е. теплота образования одного моля пара, равновесного с данной смесью [1]. Как это видно из формулы (1), для определения теплоты испарения смеси при какой-либо температуре система должна быть изучена при нескольких температурах для того, чтобы можно было вычислить $\frac{dP}{dT}$.

Мы поставили задачу найти такую формулу, которая позволила бы вычислять дифференциальные теплоты испарения смесей из значений давления пара и теплот испарения чистых компонентов при одной температуре.

Общее давление пара системы слагается из суммы парциальных давлений пара ее компонентов

$$P = P_1 + P_2,$$
$$P_1 = Py, \; P_2 = P(1-y), \tag{2}$$

где y — молярная доля первого компонента в паре.

Коэффициенты активности компонентов γ_1 и γ_2 в смеси состава x могут быть выражены так:

$$\gamma_1 = \frac{Py}{p_1 x} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P(1-y)}{p_2(1-x)}, \tag{3}$$

где p_1 и p_2 — давление пара чистых компонентов, а x — молярная доля первого компонента в жидкой смеси. Подставив уравнения (3) в уравнение (2), получим:

$$P = p_1\gamma_1 x + p_2\gamma_2(1-x).$$

Продифференцировав это уравнение по температуре получим:

$$\frac{dP}{dT} = \gamma_1 x \frac{dp_1}{dT} + \gamma_2(1-x)\frac{dp_2}{dT} + p_1 x \frac{d\gamma_1}{dT} + p_2(1-x)\frac{d\gamma_2}{dT}.$$

Заменив в этом уравнении производные $\frac{dp_1}{dT}$ и $\frac{dp_2}{dT}$ их значениями из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, т. е.

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{L_1 p_1}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{dp_2}{dT} = \frac{L_2 p_2}{RT^2},$$

получим для производной давления пара смеси по температуре

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{RT^2}[L_1 p_1 \gamma_1 x + L_2 p_2 \gamma_2 (1-x)] + p_1 x \frac{d\gamma_1}{dT} + p_2 (1-x) \frac{d\gamma_2}{dT}.$$

Подставляя значение $\frac{dP}{dT}$ в уравнение Клапейрона-Клаузиуса, получим выражение для теплоты испарения смеси:

$$L = \frac{L_1 p_1 \gamma_1 x + L_2 p_2 \gamma_2 (1-x) + RT^2 \left[p_1 x \frac{d\gamma_1}{dT} + p_2 (1-x) \frac{d\gamma_2}{dT}\right]}{p_1 \gamma_1 x + p_2 \gamma_2 (1-x)}.$$

Решая задачу в первом приближении, предположим, что коэффициенты активности компонентов не зависят от температуры, т. е.

$$\frac{d\gamma_1}{dT} = \frac{d\gamma_2}{dT} = 0,$$

что строго справедливы для полуидеальных растворов.

В этом случае

$$L = \frac{L_1 p_1 \gamma_1 x + L_2 p_2 \gamma_2 (1-x)}{p_1 \gamma_1 x + p_2 \gamma_2 (1-x)}. \tag{4}$$

Таким образом, мы получили формулу, позволяющую для полуидеальных растворов точно и для неидеальных растворов приближенно вычислять дифференциальные теплоты испарения смесей, если известны при данной температуре теплоты испарения и давления пара чистых компонентов, а также их коэффициенты активности в смесях.

В случае идеальных растворов коэффициенты активности компонентов равны единице, и формула (4) принимает следующий вид:

$$L = \frac{L_1 p_1 x + L_2 p_2 (1-x)}{p_1 x + p_2 (1-x)}. \tag{5}$$

Рассмотрим формулу (4).

а) Подставив в нее вместо коэффициентов активности их значения из уравнения (3) получим после простых преобразований:

$$L = L_1 y + L_2 (1-y). \tag{6}$$

Из полученной формулы следует, что зависимость дифференциальной теплоты испарения идеальных и полуидеальных смесей от состава пара прямолинейна.

б) Когда состав жидкости равен составу равновесного с ней пара, что имеет место в азеотропной точке, то теплота испарения азеотропной смеси может быть приближенно вычислена по правилу смешения.

Для того чтобы проверить предложенную формулу, необходимо сравнить результаты вычислений по этой формуле с результатами, полученными другим путем, например, с теплотами испарения, вычисленными по формуле Клапейрона-Клаузиуса. Для такого сравнения необходимо иметь данные по давлению пара смесей при различных температурах, для расчетов по формуле Клапейрона-Клаузиуса, а с другой стороны, нужно знать коэффициенты активности компонентов для расчетов по предложенной нами формуле, для чего необходимо знать состав паров, равновесных с данными смесями.

В литературе мы нашли очень мало систем, относительно которых имелись бы необходимые данные. Такие обширные работы, как Завид-

Таблица 1

№ п/п	$C_3H_7OH-C_4H_9OH_{t=23,5°}$		$C_3H_7OH-C_5H_{11}O_{t=21,5°}$		$C_4H_9OH-C_5H_{11}OH_{t=29°}$	
	x	n	x	n	x	n
1	0,0000	1,3940	0,0000	1,4060	0,0000	1,4036
2	0,0864	1,3937	0,0905	1,4048	0,0765	1,4028
3	0,1719	1,3923	0,1726	1,4032	0,1492	1,4021
4	0,2592	1,3915	0,2930	1,4015	0,2400	1,4011
5	0,3910	1,3900	0,3957	0,3996	0,3908	1,3998
6	0,5199	1,3887	0,5753	1,3958	0,4992	1,3980
7	0,6098	1,3878	0,7380	1,3920	0,6889	1,3960
8	0,7004	1,3870	0,7780	1,3908	0,7580	1,3949
9	0,8730	1,3850	0,8822	1,3883	0,8648	1,3938
10	1,0000	1,3837	1,0000	1,3848	1,0000	1,3921

Таблица 2

Пропиловый спирт — изобутиловый спирт, $t = 50°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	56,0	0,0	56,0
2	1,3928	1,3922	0,114	0,170	59,7	10,1	49,6
3	1,3916	1,3906	0,228	0,325	63,8	20,7	43,1
4	1,3911	1,3899	0,279	0,392	65,8	25,8	40,0
5	1,3905	1,3890	0,347	0,480	67,5	32,4	35,1
6	1,3893	1,3881	0,454	0,571	71,9	41,0	30,9
7	1,3885	1,3872	0,532	0,661	75,0	49,6	25,4
8	1,3873	1,3861	0,649	0,763	79,2	60,4	18,8
9	1,3862	1,3853	0,751	0,840	82,4	69,2	13,2
10	1,3849	1,3845	0,878	0,923	86,8	80,1	6,7
11	—	—	1,000	—	91,0	91,0	0,0

Таблица 3

Пропиловый спирт — изобутиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	-	96,0	0,0	96,0
2	1,3928	1,3922	0,114	0,171	101,7	17,4	84,3
3	1,3918	1,3910	0,211	0,297	107,5	31,9	75,6
4	1,3910	1,3900	0,289	0,385	112,0	43,1	68,9
5	1,3904	1,3893	0,347	0,452	115,1	52,0	63,1
6	1,3893	1,3880	0,454	0,585	121,7	71,2	50,5
7	1,3882	1,3870	0,556	0,680	127,7	86,8	40,9
8	1,3873	1,3862	0,649	0,757	133,0	100,7	32,3
9	1,3862	1,3854	0,751	0,835	137,9	115,1	22,8
10	1,3852	1,3846	0,849	0,908	143,7	130,5	13,2
11	—	-	1,000	—	152,0	152,0	0,0

Таблица 4

Пропиловый спирт — изобутиловый спирт $t = 70°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	157,0	0,0	157,0
2	1,3928	1,3924	0,114	0,159	166,5	26,5	140,0
3	1,3918	1,3909	0,211	0,299	175,8	52,6	123,2
4	1,3911	1,3901	0,279	0,375	182,4	68,4	114,0
5	1,3901	1,3900	0,376	0,481	191,4	92,1	99,3
6	1,3890	1,3880	0,483	0,585	200,0	117,0	83,0
7	1,3882	1,3870	0,561	0,680	208,0	141,4	66,6
8	1,3870	1,3862	0,678	0,757	217,3	164,5	52,8
9	1,3865	1,3857	0,727	0,807	223,1	180,0	43,1
10	1,3852	1,3847	0,849	0,905	233,7	211,5	22,2
11	—	—	1,000	—	247,5	247,5	0,0

Таблица 5

Пропиловый спирт — изобутиловый спирт, $t = 80°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	249,8	0,0	249,8
2	1,3928	1,3923	0,114	0,165	265,0	44,1	220,9
3	1,3916	1,3907	0,233	0,321	280,9	90,2	190,7
4	1,3911	1,3902	0,274	0,365	286,0	104,4	181,6
5	1,3903	1,3893	0,357	0,459	297,0	136,3	160,7
6	1,3896	1,3885	0,425	0,534	306,8	163,8	143,0
7	1,3885	1,3875	0,532	0,630	320,5	201,9	118,6
8	1,3870	1,3860	0,678	0,778	340,2	264,7	75,5
9	1,3861	1,3853	0,776	0,839	350,8	294,3	56,5
10	1,3849	1,3845	0,878	0,920	365,5	336,3	29,2
11	—	—	1,000	—	381,0	381,0	0,0

Таблица 6

Пропиловый спирт — изоамиловый спирт, $t = 50°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	17,5	0,0	17,5
2	1,4049	1,4008	0,088	0,339	24,0	8,1	15,9
3	1,4033	1,3965	0,190	0,541	31,2	16,9	14,3
4	1,4009	1,3924	0,330	0,723	42,0	30,4	11,6
5	1,3990	1,3904	0,425	0,798	49,4	39,4	10,0
6	1,3976	1,3891	0,498	0,844	54,3	45,8	8,5
7	1,3956	1,3883	0,584	0,878	60,9	53,5	7,4
8	1,3932	1,3870	0,690	0,924	67,5	62,4	5,1
9	1,3912	1,3863	0,773	0,947	75,0	71,0	4,0
10	1,3882	1,3854	0,880	0,975	82,3	80,2	2,1
11	—	—	1,000	—	91,0	91,0	0,0

Таблица 7

Пропиловый спирт — изоамиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	32,0	0,0	32,0
2	1,4048	1,4004	0,090	0,357	43,0	15,3	27,7
3	1,4034	1,3969	0,187	0,528	55,1	29,1	26,0
4	1,4009	1,3927	0,330	0,710	72,0	51,1	20,9
5	1,3988	1,3906	0,430	0,791	84,0	66,4	17,6
6	1,3975	1,3904	0,500	0,800	93,6	74,9	18,7
7	1,3954	1,3884	0,596	0,875	102,9	90,0	12,9
8	1,3923	1,3866	0,730	0,936	117,5	110,0	7,5
9	1,3910	1,3863	0,775	0,947	124,2	117,6	6,6
10	1,3881	1,3853	0,882	0,976	139,2	135,9	3,3
11	—	—	1,000	—	152,0	152,0	0,0

Таблица 8

Пропиловый спирт — изоамиловый спирт, $t = 70°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	57,5	0,0	57,5
2	1,4046	1,4009	0,110	0,335	77,0	22,5	54,5
3	1,4030	1,3969	0,207	0,528	96,3	50,8	45,5
4	1,4001	1,3926	0,370	0,715	128,2	91,7	36,5
5	1,3981	1,3906	0,470	0,789	145,9	115,1	30,8
6	1,3971	1,3901	0,515	0,814	153,2	124,7	28,5
7	1,3942	1,3880	0,646	0,890	180,0	160,2	19,8
8	1,3923	1,3870	0,730	0,924	195,1	180,2	14,9
9	1,3908	1,3864	0,783	0,939	205,8	193,2	12,6
10	1,3879	1,3855	0,891	0,974	226,0	220,1	5,9
11	—	—	1,000	—	247,5	247,5	0,0

Таблица 9

Пропиловый спирт — изоамиловый спирт, $t = 80°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	97,0	0,0	97,0
2	1,4048	1,4015	0,090	0,302	123,3	37,2	86,1
3	1,4030	1,3973	0,208	0,510	156,0	79,5	76,5
4	1,4004	1,3932	0,355	0,689	198,5	136,8	61,7
5	1,3981	1,3904	0,470	0,798	231,9	185,0	46,9
6	1,3975	1,3901	0,500	0,814	240,8	196,0	44,8
7	1,3954	1,3893	0,569	0,840	259,0	217,6	41,4
8	1,3934	1,3877	0,680	0,895	290,2	259,7	30,5
9	1,3909	1,3866	0,782	0,934	319,1	298,0	21,1
10	1,3879	1,3856	0,891	0,966	349,7	337,8	11,9
11	—	—	1,000	—	381,0	381,0	0,0

Таблица 10

Изобутиловый спирт—изоамиловый спирт, $t=50°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	17,5	0,0	17,5
2	1,4022	1,4000	0,128	0,310	22,2	6,9	15,3
3	1,4013	1,3983	0,214	0,461	25,7	11,8	13,9
4	1,4004	1,3971	0,284	0,562	27,9	15,7	12,2
5	1,3988	1,3957	0,415	0,689	33,7	23,2	10,5
6	1,3980	1,3950	0,488	0,750	36,3	27,2	9,1
7	1,3969	1,3942	0,585	0,820	40,0	32,8	7,2
8	1,3958	1,3935	0,680	0,876	44,2	38,7	5,5
9	1,3948	1,3929	0,806	0,930	48,6	45,2	3,4
10	1,3932	1,3924	0,910	0,972	52,8	51,3	1,5
11	—	—	1,000	—	56,0	56,0	0,0

Таблица 11

Изобутиловый спирт—изоамиловый спирт, $t=60°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	32,0	0,0	32,0
2	1,4022	1,4001	0,128	0,304	40,0	12,1	27,9
3	1,4013	1,3985	0,214	0,441	45,2	19,9	25,3
4	1,4003	1,3974	0,285	0,543	50,4	27,4	23,0
5	1,3989	1,3959	0,413	0,666	58,2	38,8	19,4
6	1,3980	1,3954	0,488	0,711	63,0	44,8	18,2
7	1,3968	1,3942	0,590	0,820	70,0	57,4	12,6
8	1,3958	1,3937	0,680	0,863	75,3	65,0	10,3
9	1,3942	1,3929	0,815	0,930	84,0	77,9	6,1
10	1,3931	1,3925	0,915	0,966	90,4	87,3	3,1
11	—	—	1,000	—	96,0	96,0	0,0

Таблица 12

Изобутиловый спирт—изоамиловый спирт, $t=70°$

№ п/п	n_x	y	x	y	P	P_1	P_2
1		—	0,000		57,5	0,0	57,5
2	1,4022	1,4005	0,128	0,283	69,3	20,0	50,7
3	1,4013	1,3991	0,214	0,393	77,0	30,3	46,7
4	1,4003	1,3975	0,286	0,530	86,7	46,0	40,7
5	1,3989	1,3960	0,413	0,658	98,0	64,5	33,5
6	1,3978	1,3951	0,504	0,738	106,5	78,6	27,9
7	1,3969	1,3944	0,585	0,797	116,7	93,0	23,7
8	1,3957	1,3938	0,690	0,851	126,3	107,5	18,8
9	1,3942	1,3929	0,815	0,930	138,7	129,0	9,7
10	1,3930	1,3924	0,920	0,974	148,8	145,0	3,8
11	—	—	1,000		157,0	157,0	0,0

ского [2], Шмидта [3] недостаточны в этом отношении, так как Завидский изучал равновесие между жидкой и парообразной фазами при одной температуре, а Шмидт изучал давление пара значительного числа систем в довольно широком температурном интервале, но он не определял при этом состав паров, равновесных с данными смесями. Поэтому мы поставили задачу, изучить давление пара значительного числа бинарных

Таблица 13

Изобутиловый спирт—изоамиловый спирт, $t = 80°$

№ п/п	n_x	n_y	x	y	P	P_1	P_2
1	—	—	0,000	—	97,0	0,0	97,0
2	1,4022	1,4004	0,128	0,284	116,0	32,3	83,7
3	1,4008	1,3983	0,242	0,459	133,8	61,4	72,4
4	1,3999	1,3972	0,323	0,555	147,0	81,6	65,4
5	1,3989	1,3961	0,413	0,650	160,2	104,1	56,1
6	1,3979	1,3953	0,499	0,718	174,1	125,0	49,1
7	1,3970	1,3946	0,585	0,786	185,8	146,0	39,8
8	1,3957	1,3937	0,700	0,863	204,5	176,4	28,1
9	1,3941	1,3929	0,833	0,930	223,5	207,9	15,6
10	1,3930	1,3924	0,920	0,974	237,0	230,4	6,6
11	—	—	1,000	—	249,8	249,8	0,0

Таблица 14

Пропиловый спирт—изобутиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{\text{Кл.-Кл.}}$	L
1	0,000	5,03	11630	—
2	0,100	5,29	11487	11542
3	0,200	5,59	11502	11463
4	0,300	5,80	11344	11392
5	0,400	6,10	11365	11328
6	0,500	6,31	11225	11270
7	0,600	6,61	11251	11216
8	0,700	6,86	11193	11167
9	0,800	7,15	11202	11122
10	0,900	7,30	11046	11045
11	1,000	7,31	11042	—

Таблица 15

Пропиловый спирт—изоамиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{\text{Кл.-Кл.}}$	L
1	0,000	2,00	13770	—
2	0,100	2,56	12827	12827
3	0,200	3,13	12330	12289
4	0,300	3,69	11970	11940
5	0,400	4,26	11747	11697
6	0,500	4,72	11438	11516
7	0,600	5,36	11378	11378
8	0,700	5,93	11277	11268
9	0,800	6,51	11219	11178
10	0,900	7,08	11155	11104
11	1,000	7,31	11042	—

жидких систем при нескольких температурах, определяя, наряду с составом жидкости, состав равновесного с ней пара.

В настоящей статье приводятся результаты изучения трех идеальных систем: пропиловый спирт — изобутиловый спирт, пропиловый спирт — изоамиловый спирт и изобутиловый спирт — изоамиловый спирт. Давле

Таблица 16

Изобутиловый спирт—изоамиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{Кл.-Кл.}$	L
1	0,000	2,00	13770	—
2	0,100	2,29	13234	13185
3	0,200	2,61	12853	12853
4	0,300	2,94	12566	12668
5	0,400	3,23	12343	12371
6	0,500	3,54	12165	12202
7	0,600	3,82	12019	11863
8	0,700	4,13	11897	11773
9	0,800	4,44	11794	11769
10	0,900	4,78	11706	11630
11	1,000	5,03	11630	—

ние пара изучалось динамическим методом в приборе, конструкция которого была предложена Скетчардом, Реймондом и Гильманом [4]. Состав жидкости и пара определялся рефрактометрическим методом. Указанные системы изучались при четырех температурах: 50, 60, 70 и 80°. Полученные результаты представлены в табл. 1—13. В табл. 1 приведены результаты определения показателя преломления этих систем. В табл. 2—13 приведены результаты измерения давления пара тех же систем.

В этих таблицах n_x означает показатель преломления смеси, n_y — показатель преломления дестиллата, x — молярную долю первого компонента в жидкости, y — его молярную долю в паре; P — общее давление пара смеси, а P_1 и P_2 — парциальные давления пара компонентов.

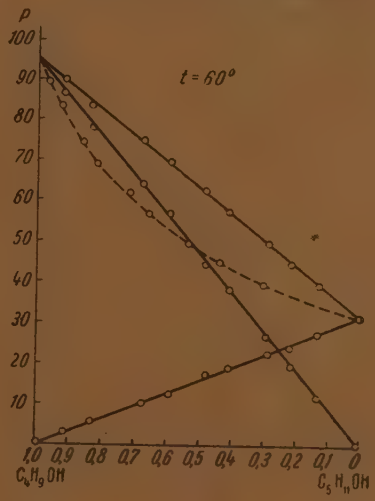


Рис. 1

На рисунке 1 графически представлены в качестве примера результаты изучения давления пара системы изобутиловый спирт — изоамиловый спирт при 60°. Сплошные линии выражают зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара системы от состава жидкости, пунктирная — зависимость давления пара системы от состава пара. Все остальные диаграммы имеют аналогичный вид. Из данной диаграммы и из таблиц можно сделать вывод, что изученные нами системы идеальные.

Основываясь на полученных данных, мы рассчитали теплоты испарения смесей при 60° по формуле Клапейрона-Клаузиуса и по предложенной нами формуле (5). Полученные данные приведены в табл. 14—16. Во второй графе этих таблиц дан состав смесей; в третьей — значение производных давления пара этих смесей по температуре; в четвертой — теплоты испарения, выраженные в малых калориях, вычисленные по формуле Клапейрона-Клаузиуса; в пятой — вычисленные по предложенной нами формуле.

Выводы

1. Выведено уравнение для теплоты испарения бинарных жидких смесей. Для вычисления этой величины нужно знать теплоты испарения и давления пара чистых компонентов, а также их коэффициенты активности в смесях.

2. Изучено при 50, 60, 70 и 80° давление пара трех идеальных систем: пропиловый спирт — изобутиловый спирт, пропиловый спирт — изоамиловый спирт и изобутиловый спирт — изоамиловый спирт.

3. Для указанных систем теплоты испарения, вычисленные по выведенному уравнению, вполне согласуются с теплотами испарения, вычисленными по уравнению Клапейрона-Клаузиуса.

Лаборатория физической химии
Среднеазиатского государственного
университета
Ташкент

Поступила
24.IX.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Киреев, Журн. физ. хим., 1, 233, 1930.
2. J. V. Zawidski, Zschr. phys. Chem. 35, 129, 1900.
3. G. Schmidt, Zschr. phys. Chem., 99, 72, 1921.
4. G. Scatchard, C. L. Raymond a. C. H. Gilmann, Journ. Amer. chem. Soc., 60, 1275, 1938.

О ТЕПЛОТАХ ИСПАРЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ. II

В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид

В предыдущей статье [1] нами было выведено уравнение для теплоты испарения смесей, позволяющее вычислить эту величину, если известны теплоты испарения и давления пара чистых компонентов, а также их коэффициенты активности в смесях:

$$L = \frac{L_1 p_1 \gamma_1 x + L_2 p_2 \gamma_2 (1 - x)}{p_1 \gamma_1 x + p_2 \gamma_2 (1 - x)}, \qquad (1)$$

где L_1 и L_2 теплоты испарения, а p_1 и p_2 давления пара чистых компонентов, γ_1 и γ_2 коэффициенты активности компонентов в смесях и x — молярная доля первого компонента.

В настоящей статье приводятся результаты изучения давления пара и теплот испарения пяти систем, составленных из метилового, этилового, пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов. Давление пара изучалось динамическим методом в приборе той же конструкции, что и в первой работе [1]. Состав жидкости и пара определялся рефрактометрически. Давление пара систем, образованных метиловым спиртом с изобутиловым и изоамиловым спиртами, изучено при 50, 60 и 70°. Давление пара систем, образованных этиловым спиртом с пропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами, изучено при 50, 60, 70 и 80°.

В табл. 1—5 даны интерполированные значения состава жидкости (x), состава пара (y) и давление пара смеси (P). Кроме того, вычислены коэффициенты активности компонентов γ_1 и γ_2.

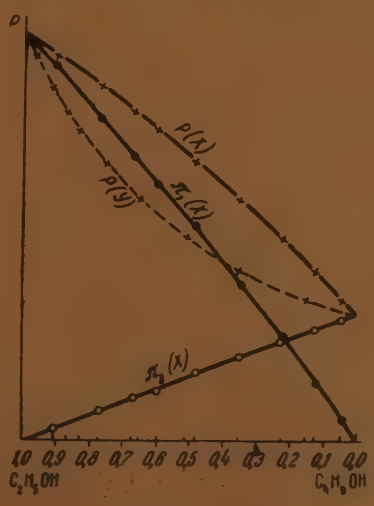


Рис. 1

На рисунке 1 представлены в качестве примера результаты изучения давления пара системы этиловый спирт — изобутиловый спирт при $t = 80°$

Таблица 1

Метиловый спирт—изобутиловый спирт

№ п/п	x	y			P			γ_1			γ_2		
		50°	60°	70°	50°	60°	70°	50°	60°	70°	50°	60°	70°
1	0,000				56,0	96,0	157,0						
2	0,100	0,508	0,471	0,447	103,0	163,9	256,8	1,240	1,245	1,248	1,006	1,004	1,005
3	0,200	0,693	0,660	0,636	147,1	227,4	349,7	1,207	1,210	1,210	1,009	1,008	1,012
4	0,300	0,786	0,751	0,743	187,6	287,1	434,8	1,165	1,175	1,170	1,023	1,019	1,018
5	0,400	0,849	0,827	0,813	228,3	342,5	518,1	1,148	1,142	1,144	1,028	1,030	1,031
6	0,500	0,889	0,873	0,862	263,3	394,8	592,6	1,109	1,112	1,110	1,048	1,044	1,045
7	0,600	0,921	0,908	0,900	298,4	443,7	664,5	1,085	1,083	1,083	1,060	1,062	1,060
8	0,700	0,945	0,936	0,931	330,0	490,4	734,4	1,056	1,058	1,062	1,079	1,083	1,085
9	0,800	0,966	0,960	0,956	363,6	535,7	798,9	1,040	1,037	1,038	1,116	1,110	1,112
10	0,900	0,984	0,981	0,979	392,3	579,6	866,1	1,016	1,018	1,017	1,143	1,148	1,146
11	1,000				422,0	620,0	920,1						

Таблица 2

Метиловый спирт—изоамиловый спирт

№ п/п	x	y			P			γ_1			γ_2		
		50°	60°	70°	50°	60°	70°	50°	60°	70°	50°	60°	70°
1	0,000				17,5	32,0	57,5						
2	0,100	0,769	0,629	0,681	68,4	106,5	165,5	1,246	1,252	1,243	1,006	1,004	1,005
3	0,200	0,878	0,854	0,828	116,7	177,0	270,5	1,214	1,211	1,217	1,009	1,008	1,012
4	0,300	0,934	0,905	0,888	160,7	243,4	368,9	1,186	1,185	1,186	1,023	1,019	1,018
5	0,400	0,947	0,935	0,922	205,5	305,1	460,9	1,153	1,150	1,155	1,028	1,030	1,031
6	0,500	0,962	0,943	0,944	265,7	364,7	546,3	1,118	1,122	1,122	1,048	1,044	1,045
7	0,600	0,972	0,967	0,960	282,8	418,9	622,1	1,086	1,089	1,084	1,060	1,062	1,060
8	0,700	0,982	0,978	0,973	320,3	471,8	701,4	1,065	1,063	1,060	1,079	1,083	1,085
9	0,800	0,989	0,986	0,984	355,7	525,9	779,0	1,042	1,045	1,041	1,116	1,110	1,112
10	0,900	0,995	0,994	0,992	388,6	574,0	851,1	1,018	1,022	1,020	1,143	1,148	1,146
11	1,000				422,0	620,0	920,0						

Таблица 3

Этиловый спирт—пропиловый спирт

№ п/п	x	y				P				γ_1				γ_2			
		50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°
1	0,000					91,0	152,0	247,5	381,0								
2	0,100	0,242	0,232	0,223	0,218	108,0	178,1	286,5	437,0	1,175	1,170	1,164	1,170	1,000	1,000	1,000	0,997
3	0,200	0,409	0,398	0,387	0,376	123,6	202,9	324,1	491,3	1,140	1,143	1,139	1,138	1,003	1,004	1,004	1,005
4	0,300	0,536	0,524	0,511	0,502	139,1	226,5	360,1	544,1	1,120	1,120	1,122	1,121	1,013	1,013	1,016	1,015
5	0,400	0,636	0,624	0,613	0,606	153,7	248,5	392,5	592,7	1,100	1,098	1,101	1,105	1,026	1,023	1,021	1,020
6	0,500	0,716	0,706	0,695	0,689	167,4	269,1	424,2	637,0	1,080	1,076	1,079	1,079	1,044	1,040	1,046	1,041
7	0,600	0,785	0,777	0,769	0,761	179,0	287,5	451,6	674,0	1,055	1,054	1,056	1,051	1,054	1,055	1,055	1,058
8	0,700	0,847	0,840	0,833	0,828	190,2	304,8	476,5	709,6	1,037	1,035	1,040	1,033	1,066	1,070	1,071	1,065
9	0,800	0,901	0,897	0,892	0,888	200,6	321,4	501,0	744,8	1,018	1,020	1,018	1,017	1,090	1,089	1,087	1,094
10	0,900	0,952	0,949	0,947	0,945	211,8	338,2	526,0	780,1	1,009	1,010	1,010	1,008	1,120	1,125	1,127	1,118
11	1,000					222,0	353,3	548,0	813,0								

Таблица 4

Этиловый спирт—изобутиловый спирт

№ п/п	x	y				P				γ_1				γ_2			
		50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°
1						56,0	96,0	157,0	249,8								
2	0,100	0,340	0,325	0,313	0,299	76,7	128,4	206,4	321,9	1,177	1,183	1,180	1,186	1,004	1,003	1,003	1,003
3	0,200	0,532	0,513	0,499	0,481	96,2	158,5	251,8	386,8	1,153	1,151	1,147	1,145	1,005	1,006	1,004	1,004
4	0,300	0,652	0,635	0,623	0,608	115,1	187,7	297,3	453,6	1,128	1,125	1,127	1,131	1,020	1,018	1,019	1,017
5	0,400	0,738	0,724	0,713	0,699	132,4	214,8	337,7	513,2	1,100	1,100	1,098	1,103	1,033	1,030	1,030	1,031
6	0,500	0,804	0,792	0,783	0,770	148,3	240,5	377,8	566,8	1,074	1,078	1,080	1,073	1,039	1,045	1,043	1,046
7	0,600	0,857	0,846	0,839	0,830	164,6	265,4	414,4	620,0	1,058	1,060	1,058	1,055	1,054	1,060	1,059	1,056
8	0,700	0,899	0,893	0,887	0,880	180,4	283,7	449,4	671,9	1,044	1,042	1,039	1,039	1,083	1,078	1,079	1,076
9	0,800	0,937	0,932	0,929	0,924	194,6	310,5	482,0	721,4	1,026	1,024	1,021	1,025	1,098	1,100	1,097	1,095
10	0,900	0,969	0,967	0,965	0,963	208,8	332,8	516,1	769,2	1,013	1,012	1,010	1,012	1,143	1,146	1,146	1,148
11	1,000					222,0	353,3	548,0	813,0								

Таблица 5

Этиловый спирт — изоамиловый спирт

№ п/п	x	y 50°	y 60°	y 70°	y 80°	P 50°	P 60°	P 70°	P 80°	γ_1 50°	γ_1 60°	γ_1 70°	γ_1 80°	γ_2 50°	γ_2 60°	γ_2 70°	γ_2 80°
1	0,000					17,5	32,0	57,5	97,0				1,207	1,003	1,003	1,003	1,003
2	0,100	0,628	0,594	0,560	0,526	42,5	71,2	117,9	185,0	1,203	1,198	1,206	1,163	1,006	1,008	1,007	1,008
3	0,200	0,784	0,761	0,732	0,707	65,4	107,8	172,8	267,3	1,155	1,159	1,154	1,134	1,019	1,022	1,022	1,024
4	0,300	0,858	0,840	0,818	0,799	87,8	142,9	226,5	346,1	1,131	1,131	1,128	1,109	1,037	1,036	1,036	1,039
5	0,400	0,900	0,887	0,872	0,856	109,3	176,8	278,5	421,1	1,108	1,110	1,108	1,089	1,051	1,053	1,051	1,055
6	0,500	0,929	0,920	0,908	0,906	129,9	208,1	327,5	488,6	1,087	1,083	1,085	1,058	1,071	1,070	1,070	1,069
7	0,600	0,950	0,943	0,934	0,926	148,7	239,2	374,1	557,6	1,060	1,064	1,063	1,043	1,085	1,088	1,090	1,085
8	0,700	0,966	0,970	0,955	0,949	168,1	269,1	420,0	625,2	1,045	1,046	1,046	1,027	1,114	1,115	1,113	1,113
9	0,800	0,979	0,976	0,972	0,969	186,8	297,4	463,5	689,6	1,030	1,027	1,028	1,012	1,143	1,154	1,148	1,154
10	0,900	0,990	0,989	0,987	0,985	204,2	326,1	506,7	751,7	1,012	1,014	1,014					
11	1,000					222,0	353,3	548,0	813,0								

На оси ординат отложены значения давления пара, а на оси абсцисс — состава смеси. Сплошные линии передают зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара системы от состава жидкости; пунктирная кривая — зависимость общего давления пара системы от состава пара. Диаграммы давления пара остальных изученных нами систем имеют аналогичный вид.

Для проверки точности проведенного эксперимента были сделаны расчеты по формуле Дюгема-Маргулеса для одной температуры

$$\pi_1 = p_1 x e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$\pi_2 = p_2 (1-x) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3}. \qquad (2)$$

Результаты приведены в табл. 6—10, где π_1 и π_2 — парциальные давления пара компонентов и P общее давление пара смеси. Совпадение опытных и рассчитанных величин вполне удовлетворительное.

Как это видно из табл. 1—5, коэффициенты активности компонентов изученных систем не зависят от температуры, откуда можно сделать вывод, что данные системы относятся к полуидеальным системам. Для них предложенное нами уравнение, если считать пары подчиняющимися законам идеальных газов, выведено строго.

Используя полученные данные, мы рассчитали при одной температуре теплоты испарения смесей по формуле Клапейрона-Клаузиуса и по предложенной нами формуле. Результаты расчетов приведены в табл. 11 — 15. Здесь x — молярная доля первого компонента, $L_{\text{Кл.-Кл.}}$ значения теплот испарения смесей в малых калориях, вычисленные по формуле Клапейрона-Клаузиуса, L — теплоты испарения смесей, вычисленные по предложенной нами формуле. Как это видно из таблиц, имеет место хорошее совпадение между значениями теплот испарения смесей, вычисленными по формуле Клапейрона-Клаузиуса и по предложенной нами формуле.

Таблица 6

Метиловый спирт — изобутиловый спирт

$\alpha_2=1,398$, $\alpha_3=-1,419$, $t=60°$

№ п/п	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	P	π_1	π_2	P
1	0,100	77,2	86,7	163,9	77,4	86,4	163,8
2	0,200	150,0	77,4	227,4	152,2	77,0	229,2
3	0,300	218,6	68,5	287,1	222,7	67,9	290,6
4	0,400	283,2	59,3	342,5	288,0	59,1	347,1
5	0,500	344,7	50,1	394,8	348,0	50,6	398,6
6	0,600	402,9	40,8	443,7	403,6	42,2	445,8
7	0,700	459,2	31,2	490,4	456,3	33,5	489,8
8	0,800	514.4	21,3	535,7	511,7	24,1	535,8
9	0,900	568,6	11,0	579,6	561,7	13,3	575,0

Таблица 7

Метиловый спирт — изоамиловый спирт

$\alpha_2=1,398$, $\alpha_3=-1,419$, $t=60°$

№ п/п	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	P	π_1	π_2	P
1	0,100	77,6	28,9	106,5	77,4	29,4	106,8
2	0,200	151,1	25,9	177,0	152,2	26,2	178,4
3	0,300	220,4	23,0	243,4	222,7	23,1	245,8
4	0,400	285,2	19,9	305,1	288,0	20,1	308,1
5	0,500	347,8	16,9	364,7	348,0	17,2	365,2
6	0,600	405,1	13,8	418,9	403,6	14,3	417,9
7	0,700	461,3	10,5	471,8	456,3	11,4	467,7
8	0,800	518,8	7,1	525,9	511,7	8,2	519,9
9	0,900	570,3	3,7	574,0	561,7	4,5	566,2

Таблица 8

Этиловый спирт — пропиловый спирт

$\alpha_2=1,082$, $\alpha_3=-1,432$, $t=60°$

№ п/п	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	P	π_1	π_2	P
1	0,100	41,3	136,8	178,1	38,7	136,8	175,5
2	0,200	80,8	122,1	202,9	78,2	121,2	199,4
3	0,300	118,7	107,8	226,5	117,3	106,1	223,4
4	0,400	155,2	93,3	248,5	154,9	91,4	246,3
5	0,500	190.1	79,0	269,1	190,5	77,2	267,7
6	0,600	223,4	64,1	287,5	224,2	63,3	287,5
7	0,700	256,0	48,8	304,8	256,3	49,3	305,6
8	0,800	288,3	33,1	321,4	287,7	34,7	322,4
9	0,900	321,1	17,1	338,2	319,5	18,7	338,2

Таблица 9

Этиловый спирт — изобутиловый спирт

$\alpha_2 = 1,082$, $\alpha_3 = -1,432$, $t = 60°$

№ п/п	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	P	π_1	π_2	P
1	0,100	41,8	86,6	128,4	38,7	85,8	124,5
2	0,200	81,3	77,2	158,5	78,2	75,7	153,9
3	0,300	119,2	68,5	187,7	117,3	66,3	183,6
4	0,400	155,5	59,3	214,8	154,9	57,0	211,9
5	0,500	190,4	50,1	240,5	190,5	48,0	238,5
6	0,600	224,7	40,7	265,4	224,2	39,1	263,3
7	0,700	257,7	31,0	288,7	256,3	29,5	285,8
8	0,800	289,4	21,1	310,5	287,7	21,3	309,0
9	0,900	321,8	11,0	332,8	319,5	11,2	330,7

Таблица 10

Этиловый спирт — изоамиловый спирт

$\alpha_2 = 1,082$, $\alpha_3 = -1,432$, $t = 60°$

№ п/п	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	P	π_1	π_2	P
1	0,100	42,3	28,9	71,2	38,7	29,4	68,1
2	0,200	82,0	25,8	107,8	78,2	26,1	104,4
3	0,300	120,0	22,9	142,9	117,3	22,8	140,1
4	0,400	156,9	19,9	176,8	154,9	19,7	174,6
5	0,500	191,3	16,8	208,1	190,5	16,6	207,1
6	0,600	225,5	13,7	239,2	224,2	13,6	237,8
7	0,700	258,7	10,4	269,1	256,3	10,6	266,9
8	0,800	290,3	7,1	297,4	287,7	7,4	295,1
9	0,900	322,4	3,7	326,1	319,5	4,0	323,5

Таблица 11

Метиловый спирт — изобутиловый спирт, $t = 60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{\text{Кл.-Кл.}}$	L
1	0,000	5,06	11630	
2	0,100	7,52	10121	10156
3	0,200	10,05	9749	9566
4	0,300	12,08	9282	9243
5	0,400	14,03	9036	9045
6	0,500	16,01	8946	8897
7	0,600	17,83	8865	8786
8	0,700	19,00	8547	8698
9	0,800	21,06	8672	8624
10	0,900	22,50	8563	8560
11	1,000	23,89	8500	

Таблица 12

Метиловый спирт—изоамиловый спирт, $t=60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{Кл.-Кл}$	L
1	0,000	2,00	13770	
2	0,100	4,83	10004	9937
3	0,200	7,50	9347	9274
4	0,300	10,02	9081	8996
5	0,400	12,36	8936	8845
6	0,500	14 69	8886	8746
7	0,600	16,71	8799	8674
8	0,700	18,20	8510	8617
9	0,800	20,30	8515	8565
10	0,900	22,33	8582	8533
11	1,000	23,89	8500	

Таблица 13

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{Кл.-Кл}$	L
1	0,000	7,31	11042	
2	0,100	8,57	10586	10665
3	0,200	9,70	10517	10390
4	0,300	10,57	10266	10186
5	0,400	11,35	10048	10023
6	0,500	12,14	9962	9890
7	0,600	12,83	9818	9776
8	0,700	13,45	9708	9670
9	0,800	14 06	9624	9578
10	0,900	14,65	9530	9494
11	1,000	15,07	9410	

Таблица 14

Этиловый спирт—изобутиловый спирт, $t=60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{Кл.-Кл.}$	L
1	0,000	5,03	11630	
2	0,100	6,31	10841	10911
3	0,200	7,57	10535	10498
4	0,300	8,75	10283	10216
5	0,400	9,81	10074	10022
6	0,500	10,82	9924	9876
7	0,600	11,58	9625	9750
8	0,700	12,80	9750	9650
9	0,800	13,60	9662	9562
10	0,900	14,42	9558	9483
11	1,000	15,07	9410	

Из уравнения Дюгема-Маргулеса можно получить соотношение, связывающее коэффициенты активности компонентов в бинарных смесях

Таблица 15

Этиловый спирт—изоамиловый спирт, $t=60°$

№ п/п	x	$\frac{dP}{dT}$	$L_{Кл.-Кл.}$	L
1	0,000	2,00	13770	
2	0,100	3,55	10998	11181
3	0,200	5,12	10476	10445
4	0,300	6,60	10188	10099
5	0,400	8,07	10069	9898
6	0,500	9,35	9911	9765
7	0,600	10,61	9788	9661
8	0,700	11,87	9730	9580
9	0,800	13,05	9679	9515
10	0,900	14,20	9606	9460
11	1,000	15,07	9410	

с константами уравнения Дюгема-Маргулеса. Для этого перепишем уравнения (2) следующим образом:

$$\frac{\pi_1}{p_1 x} = e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$\frac{\pi_2}{p_2(1-x)} = e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3}.$$

Тогда, выбрав состояние чистой жидкости, как стандартное состояние для обоих компонентов,

$$\frac{\pi_2}{p_1 x}$$

и, соответственно,

$$\frac{\pi_2}{p_2(1-x)}$$

будут представлять собою коэффициенты активности компонентов в смеси состава x.

Таким образом, получаем:

$$\gamma_1 = e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$\gamma_2 = e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3} \qquad (3)$$

Из полученных выражений видно, что, зная константы уравнения Дюгема-Маргулеса, можно непосредственно вычислить коэффициенты активности компонентов. С другой стороны, если известны коэффициенты активности обоих компонентов при какой-либо концентрации или коэффициенты активности одного компонента при двух концентрациях, можно вычислить константы уравнения Дюгема-Маргулеса, и затем рассчитать парциальное давление, а следовательно, и общее давление пара смеси.

Коэффициенты активности компонентов полуидеальных растворов не зависят от температуры [2]. Следовательно, константы уравнения Дюгема-Маргулеса для полуидеальных растворов также не зависят от температуры. Таким образом, можно, изучив полуидеальную систему при одной температуре и вычислив константы уравнения Дюгема-Маргулеса,

рассчитать затем кривые общего и парциальных давлений пара при любой другой температуре, если известны давления пара чистых компонентов при этой температуре. Принимая во внимание взаимосвязь между коэффициентами активности компонентов и константами уравнения Дюгема-Маргулеса, мы приходим к выводу, что парциальные давления пара систем, в которых эти компоненты имеют близкие значения коэффициентов активности, могут быть рассчитаны при помощи одних и тех же констант, Исходя из этих соображений, мы рассчитали парциальные давления пара компонентов систем: метиловый спирт — изобутиловый спирт и метиловый спирт — изоамиловый спирт по уравнению Дюгема-Маргулеса, беря одни и те же константы (табл. 6 и 7). Аналогично, мы взяли одни и те же константы для расчета парциальных давлений пара систем, образованных этиловым спиртом с пропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами (табл. 8, 9 и 10), что, как это видно из таблиц, вполне себя оправдало.

Если уравнения (3) прологарифмировать и затем умножить обе части на RT, то получим:

$$RT \ln \gamma_1 = RT \left[\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3\right],$$

$$RT \ln \gamma_2 = RT \left[\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3\right].$$

$RT \ln \gamma_1$ и $RT \ln \gamma_2$ представляют собой разности между изменениями химических потенциалов $\mu_1^{\text{н}}$ и $\mu_2^{\text{н}}$ при образовании данной смеси из компонентов и изменениями химических потенциалов $\mu^i{}_1$ и $\mu^i{}_2$ при образовании из компонентов гипотетической идеальной смеси того же состава. Обозначим их, как это делает Киреев [3], через μ со знаком E. Таким образом,

$$\mu_1^E = RT \left[\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3\right],$$

$$\mu_2^E = RT \left[\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3\right].$$

Отсюда уравнения (2) можно преобразовать следующим образом:

$$\pi_1 = p_1 x e^{\frac{\mu_1^E}{RT}},$$

$$\pi_2 = p_2 (1-x) e^{\frac{\mu^E}{RT}}.$$

Получились уравнения, идентичные с уравнениями Ван-Лаара [5]

$$\pi_1 = p_1 x e^{\frac{\mu_1 - \mu_{1,0}}{RT} - \ln x},$$

$$\pi_2 = p_2 (1-x) e^{\frac{\mu_2 - \mu_{2,0}}{RT} - \ln (1-x)},$$

так как

$$\frac{\mu - \mu_0}{RT} - \ln x = \frac{\mu^E}{RT}.$$

Используя данные по коэффициентам активности изученных нами систем, мы рассчитали разности между изменениями химических потен-

циалов μ^E компонентов, свободной энергии F^E, энтропии S^E и теплосодержания H^E систем при образовании реальных и гипотетических идеальных растворов того же состава из данных компонентов. Расчеты производились по следующим формулам:

$$\mu^E = RT \ln \gamma,$$

$$F^E = x\mu_1^E + (1-x)\mu_2^E,$$

$$S^E = -\left(\frac{\partial F^E}{\partial T}\right) P_1 N,$$

$$H^E = F^E + TS^E.$$

Во всех пяти системах максимальное изменение свободной энергии приходится на эквимолекулярный состав. Кроме того, можно проследить, что наибольшие изменения свободной энергии имеют место в системе метиловый спирт — изоамиловый спирт, затем последовательно в системах: метиловый спирт — изобутиловый спирт, этиловый спирт — изоамиловый спирт, этиловый спирт — изобутиловый спирт и этиловый спирт — пропиловый спирт.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: спирты являются сильно ассоциированными жидкостями благодаря наличию водородной связи, осуществляемой водородным атомом гидроксила. При смешении двух спиртов имеет место, с одной стороны, диссоциация ассоциированных молекул спирта, приводящая к увеличению числа частиц, и, с другой стороны, образование водородных мостов между молекулами обоего сорта [4], приводящее к уменьшению числа частиц. Увеличение числа «свободных» молекул за счет диссоциации вызывает увеличение давления пара системы, а уменьшение числа свободных молекул благодаря образованию водородных мостов вызывает уменьшение давления пара. Очевидно, чем ближе между собой спирты, тем легче происходит обменное взаимодействие между молекулами обоего сорта. Чем дальше отстоят спирты друг от друга, тем меньше это взаимодействие и тем больше проявляется диссоциация ассоциированных молекул спиртов. Таким образом, чем ближе между собой спирты, тем в большей мере имеет место взаимная компенсация противоположных процессов, протекающих в системе, тем поведение ее меньше отличается от поведения идеальной системы, тем, следовательно, меньше изменение свободной энергии.

Изменения энтропии S^E в указанных пяти системах имеют мало отличающиеся от нуля отрицательные значения. Значения изменений теплосодержания H^E в этих системах колеблется около нуля.

Выводы

1. Изучено давление пара пяти полуидеальных систем: метиловый спирт — изобутиловый спирт, метиловый спирт — изоамиловый спирт (при 50, 60 и 70°), этиловый спирт — пропиловый спирт, этиловый спирт — изобутиловый спирт и этиловый спирт — изоамиловый спирт (при 50, 60, 70 и 80°).

2. Показано, что имеет место вполне удовлетворительное совпадение теплот испарения, вычисленных по уравнению Клапейрона-Клаузиуса и по предложенной нами формуле.

3. Получено соотношение, связывающее коэффициенты активности компонентов бинарных смесей с константами уравнения Дюгема-Маргулеса.

4. Показано, как из полученного соотношения довольно простым путем может быть выведено уравнение Ван-Лаара.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
1.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн. физ. хим., **22**, 1126, 1948.
2. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
3. В. Киреев., Журн. физ. хим., **14**, 1456, 1940; **15**, 492, 1941.
4. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
5. Van Laar, Zschr. phys. Chem., **72**, 723, 1910.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

А. Г. Стромберг

В появившейся недавно монографии Г. М. Панченкова по теории вязкости жидкостей [1] дается совершенно ошибочная критика некоторых исходных положений моей работы [2], посвященной разработке теории вязкости смеси жидкостей. Поскольку такая ошибочная критика моей работы и выводы из этой критики, которые Г. М. Панченков делает в своей книге, могут ввести в заблуждение читателей, я решил обратиться с настоящим письмом в Журнал физ. химии. Кроме того, я позволю себе сделать несколько замечаний о работе Г. М. Панченкова.

Г. М. Панченков безусловно неправ, когда говорит ([1]) ф-ла (42), стр. 131), что я допускаю ошибку при выводе основного уравнения ([2]) ф-ла (7)] в своей работе. Ошибаюсь не я, а сам Г. М. Панченков, так как он не понял, что уравнение ([7] формула (1), стр. 506]) в работе Андраде *

$$P_s = \eta_s \frac{dv}{dz} = 4\frac{N}{3}\nu m \cdot \delta \frac{dv}{dz} \tag{1}$$

(P_s — количество движения, которое передается при температуре плавления в 1 сек. через 1 см² слоя текущей жидкости соседнему слою из-за наличия между этими слоями градиента скорости $\frac{dv}{dz}$; η_s — вязкость жидкости при температуре плавления; ν — частота колебания молекул в жидкости около временных квази-равновесных положений равновесия; m — масса молекулы; δ — среднее расстояние между двумя соседними молекулами в жидкости; $N = 1/\delta^2$ — число молекул, приходящихся на 1 см² слоя жидкости) относится только к температуре плавления, ибо Андраде предполагает, что только при температуре плавления одна треть от общего числа молекул на 1 см² слоя жидкости ($N/3$) может при каждом колебании передавать количество движения молекулам соседнего слоя. При более высокой температуре число молекул, передающих количество движения, уменьшается. Непонимание этого приводит Г. М. Панченкова к дальнейшим ошибкам, когда он утверждает, что я не мог в своей работе получить выражение для константы A в формуле Андраде ([7], стр. 702, формула (1))

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}}. \tag{2}$$

Приравнивая правые части формул (1) и (2) при температуре плавления, легко видеть, что следствием формул (1) и (2) является уравнение

$$P = \eta \frac{dv}{dz} = BN\nu m \delta e^{\frac{E}{RT}} \frac{dv}{dz}, \tag{3}$$

---

* В своей работе я обобщаю формулу (1) для любой температуры путем введения коэффициента α, который представляет собою часть молекул, способных при данной температуре передавать количество движения, и получаю ([2], стр. 208, формула (3))

$$P = \eta \frac{dv}{dz} = \frac{2}{3}\alpha N\nu m \delta \frac{dv}{dz}. \tag{1a}$$

В таком виде уравнение годится при любой температуре, причем коэффициент α зависит от температуры. При температуре плавления коэффициент $\alpha = 1$ и уравнение (1а) переходит в (1). Однако Г. М. Панченков цитирует в своей книге именно формулу (1), которая справедлива только при температуре плавления жидкости.

где

$$B = \frac{4}{3} e^{-\frac{E}{RT_s}}. \qquad (4)$$

(T_s — температура плавления). Это уравнение дает зависимость передаваемого в 1сек через 1 см². слоя жидкости количества движения от температуры. Оно получается как непосредственное следствие формул (1) и (2) и является основным уравнением в моей работе.

Г. М. Панченков ошибочно утверждает ([1] стр. 132]), что формула (3) якобы «ниоткуда не вытекает», и что сравнение формул (1) и (3) приводит к выводу, что формула (3) «возможна только при условии $E=0$». Ошибочность этих утверждений из изложенного выше очевидна*. На основе этой ошибочной критики Г. М. Панченков делает далее в своей книге ([1], стр. 132) вывод, что моя теория вязкости смеси жидкостей это теория в кавычках и дальнейшее рассмотрение ее не представляет интереса. Должен заметить, что моя работа является одной из первых** работ, в которой на основе представлений о жидком состоянии [3, 4] объяснены основные опытные факты в отношении зависимости вязкости смеси жидкостей от состава и температуры, исходя из рассмотрения сил взаимодействия между молекулами в жидкости.

Выводы, к которым Г. М. Панченков приходит в своей работе [8], почти точно совпадают с основными выводами моей работы 1943 г. и которые вытекают из выведенного мною уравнения ([2], стр. 211, уравнение (19)) для вязкости смеси жидкостей***. (Так, например, вывод Панченкова ([8], стр. 1019) о том, что разные типы кривых вязкость — состав можно объяснить соотношением сил взаимодействия одинаковых и неодинаковых молекул в смеси жидкостей, и объяснение, данное им для кривых вязкость — состав с острым максимумом ([8], стр. 1016) являются почти точным повторением выводов из моей работы [2]). Следует при этом отметить, что ряд важных опытных фактов, которые объясняются в моей работе, как, например, сглаживание, смещение по составу и исчезновение максимума (или минимума) на кривой вязкость — состав с ростом температуры, не находят себе объяснения в работе Г. М. Панченкова.

Хотя исходные положения моей работы и работы Г. М. Панченкова во многом сходны между собой, однако, в то время как я последовательно использую представления о свойствах жидкости, Г. М. Панченков допускает в своей работе ряд непоследовательностей. Так, например, он отождествляет число столкновений в жидкости с числом столкновений молекул в идеальном газе и подсчитывает его по известной формуле для идеальных газов. Если лет 15—20 назад попытки [9] применения представлений кинетической теории идеальных газов для объяснения вязкости жидкостей имели своим оправданием отсутствие достаточных сведений о жидкостях, то теперь после ряда исследований по кинетической теории жидкостей [3, 4, 5] применение газовых законов для истолкования свойств жидкости является недопустимым.

Отмечу еще неправильное утверждение, которое Г. М. Панченков делает в своей книге [1] и статьях [8] при сравнении своей теории с теориями всех предшествующих авторов.

Г. М. Панченков считает, что его теория является количественной, в то время как все предшествующие теории только качественные (см. например, [1], стр. 53 и др.). Причину расхождения его теоретических расчетов (которые он, кстати сказать, делает только для двух жидкостей и получает расхождение около 20%) с опытными данными он усматривает только в неточности опытных данных, но отнюдь не в недостатках своей теории. Однако теория Г. М. Панченкова представляет собою некоторое небольшое видоизменение более ранних теорий. Поскольку она содержит произвольные предположения (одно из них было отмечено нами выше), то очевидно, что она не может рассматриваться как количественная теория.

Академия Наук СССР
Уральский филиал
Свердловск

Поступила
21.VII.1947

---

* Легко видеть, например, подставляя значение коэффициента B из (4) в (3), что уравнение

$$P = \eta \frac{dv}{dz} = \frac{4}{3} N \cdot \nu \cdot m \cdot \delta \cdot e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)} \frac{dv}{dz} \qquad (3a)$$

при температуре плавления ($T = T_s$) непосредственно переходит в уравнение (1), и вовсе нет необходимости, чтобы E было при этом равно нулю.

** Первой, заслуживающей внимания, теорией смеси жидкостей, насколько мне известно, является работа Я. И. Френкеля [6], в которой дается теория вязкости смеси расплавленных ионных солей.

*** Следует отметить, что в своей статье [8] Г. М. Панченков вообще не находит нужным упоминать о моей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947.
2. А. Г. Стромберг, Журн. физ. хим., **15**, 205, 1941; см. также Бюллетень ВХО им. Менделеева, вып. 11, 12, 39, 1939.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945.
4. Я. И. Френкель, Z. f. Phys. **53**, 664, 1926.
5. Я. И. Френкель, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, **2**, 24, 1944.
6. Я. И. Френкель, Acta Phisicochim., **6**, 339, 1937.
7. E. Andrade, Phil. Mag., **17**, 497, 698, 1934.
8. Г. М. Панченков, Журн. физ. хим., **20**, 811, 1011, 1946.
9. А. Гольдгаммер, ДАН, **3**, 484, 1934; R. Herzog, u H. Kudar, Z. f. Phys., **80**, 217, 1933.

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ А. Г. СТРОМБЕРГА «К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ»

Г. М. Панченков

А. Г. Стромберг обвиняет меня в «совершенно ошибочной» критике некоторых исходных положений его работы [1], посвященной разработке теории вязкости смеси жидкостей. «Ошибочность» моей критики А. Г. Стромберг объясняет тем, что я «не разобрался» ни в его работе, ни в работе Андраде.

По внимательное ознакомление с работами А. Г. Стромберга и Андраде показывает обратное.

Действительно, Андраде [2] на определенных физических представлений (не совсем верных, как это показано в моей монографии [3]), показал, что количество движения P, передаваемое в 1 сек. через 1 см² слоя жидкости:

$$P = \frac{4}{3} N \nu m \frac{dv}{dz} \delta, \tag{1}$$

где N — число молекул в 1 см² слоя жидкости, ν — частота колебаний молекул, m — масса молекулы, δ — среднее расстояние между положениями равновесия двух соседних молекул, $\frac{dv}{dz}$ — градиент скорости. (А. Г. Стромберг почему-то численный коэффициент в этом равенстве меняет на $^2/_3$). Так как температурная зависимость величин, входящих в это равенство, точно не известна, то Андраде считает возможным применить эту формулу для расчета вязкости жидкостей в точке плавления, приняв, что частота колебаний молекулы соответствует частоте колебаний атомов твердого тела, которую можно определить по формуле Линдемана, а числе атомов на одном квадратном сантиметре поверхности и расстояние между атомами рассчитывается из значений объема при температуре плавления. В этом случае для небольшого числа жидкостей Андраде удалось показать справедливость равенства (1) для температур, близких к точке плавления.

Во второй работе Андраде [4] пытается найти температурную зависимость вязкости жидкостей и на основании качественных рассуждений, не связанных с первой работой, предлагает формулу:

$$\eta V^{1/3} = A e^{C/VT}, \tag{2}$$

где V — удельный объем, T — температура, C и A — эмпирические константы, η — вязкость жидкости. На то, что «теория» Андраде носит качественный, а не количественный характер, указывает и Я. И. Френкель [5].

В равенстве (1) функциями температуры будут: число молекул на единице площади жидкости N, частота колебаний молекул жидкости ν и расстояние между молекулами жидкости δ.

А. Г. Стромберг, как он пишет, «обобщает» равенство (1) для любой температуры введением коэффициента α, который представляет собой часть молекул, способных при данной температуре передавать количество движения, причем α является функцией температуры. Такое «обобщение» по меньшей мере странно; очевидно, что все остальные величины (N, ν и δ) автор считает независимыми от температуры. На самом же деле все эти величины являются функциями температуры, поэтому все дальнейшие рассуждения не выдерживают критики.

Далее, А. Г. Стромберг считает, что вязкость определяется соотношением:

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}}, \tag{3}$$

которое он почему-то называет формулой Андраде.

Эту зависимость получить из тех же физических предпосылок, что и равенство (1), нельзя. Несмотря на это, автор считает возможным для нахождения коэффициента A сравнить значение вязкости из формулы (1) ее значению по формуле (3) и получает для P значение:

$$P = B N \nu m \delta e^{\frac{E}{RT}} \frac{dv}{dz}. \tag{4}$$

Очевидно, что все эти «обобщения» ни на чем не основаны, поэтому окончательную формулу для вязкости смесей, которую получает автор, надо рассматривать как еще одну эмпирическую зависимость.

Эта формула проверена автором только для одной смеси (ацетон-хлороформ) с хорошим согласием рассчитанных величин вязкости с вычисленными, при использовании трех эмпирических коэффициентов (C_{11}, C_{22} и C_{12}).

Так как я в своей монографии совершенно не рассматривал эмпирических формул, то этим и объясняется, что от подробного рассмотрения зависимости, предложенной А. Г. Стромбергом для вязкости смесей, я отказался.

А. Г. Стромберг утверждает, что выводы, к которым он приходит в своей работе, совпадают с выводами, полученными мною [6]. На самом деле это не так. В формулу вязкости смеси, предложенную А. Г. Стромбергом, входит сумма экспонентов, а в мою формулу вязкости смеси — их произведение: соотношение между энергиями связи для получения определенного типа кривой зависимости вязкости от состава у меня отличается от такового у А. Г. Стромберга (не говоря о том, что у А. Г. Стромберга физический смысл величины E, входящей в экспонент, не ясен: какая это энергия взаимодействия и почему она не зависит от температуры?).

Не верно утверждение А. Г. Стромберга, что мое уравнение не объясняет сглаживания, смещения по составу и исчезновения максимума на кривой вязкость — состав с ростом температуры. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно посмотреть рис. 34 монографии.

Неверно утверждение автора, что исходные положения его работы и моей сходны между собой и базируются на механизме вязкости жидкостей, предложенным Андраде. С первым, как видно из начала этой статьи, согласиться совсем нельзя, что касается последнего, то скорее я бы согласился, что основоположником правильных теоретических взглядов на механизм вязкого течения жидкостей является А. И. Бачинский, работы которого написаны более двадцати лет раньше работ Андраде.

Что касается критики моей работы по вязкости жидкостей А. Г. Стромбергом, то она тоже является необоснованной.

А. Г. Стромберг считает, что нельзя отождествлять частоту передачи количества движения с числом ударов молекул, рассчитываемым по уравнению Максвелла. На самом деле это не так. Молекула жидкости, находясь в потенциальном поле окружающих молекул, совершает длительное хаотическое движение в «объеме колебаний». Равнодействующая всех сил, действующих на молекулу внутри объема жидкости, будет равна нулю. Поэтому для жидкостей в данном случае мы можем применить формулу числа столкновений Максвелла, хотя не имеем права применять ее к газам, если только давление, под которым они находится, не очень малы, так как в последнем случае число столкновений получается большим, что и учитывается поправкой Сезерланда.

Неверно утверждение автора, что выводы строятся мной на основании представлений, развитых для обоснования кинетической теории газов. Как раз именно потому, что учитывались специфические особенности жидкостей, отличные от газов, удалось получить формулы, которые не содержат произвольных эмпирических постоянных и позволяют, зная основные молекулярные константы, теоретически рассчитать зависимость вязкость жидкости от температуры, давления и состава в случае смесей.

Поступила
1.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Журн. физ. хим., 15, 205, 1941.
2. Andrade, Phil. Mag., 17, 497, 1934.
3. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостехиздат, 1947.
4. Andrade, Phil. Mag., 17, 698, 1934.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945, стр. 184.
6. Г. М. Панченков, Журн. физ. хим., 20, 1011, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДИНИТРОНАФТАЛИНОВ

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА 1,5-ДИНИТРОНАФТАЛИНА ($C_{10}H_6N_2O_4$)

Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский

В 1947 г. нами было опубликовано предварительное сообщение [1] об определении элементарной ячейки и пространственной группы кристалла 1,5-динитронафталина. В этом сообщении было указано, что решетка этого соединения моноклинная, элементарная ячейка примитивная, $a = 7{,}81 \pm 0{,}02$Å, $b = 16{,}02 \pm 0{,}04$Å, $c = 3{,}62 \pm 0{,}01$Å, моноклинный угол $\beta = 102°$, в ячейке содержатся 2 молекулы, пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_{1/a}$.

Цель настоящей работы — полное определение структуры кристалла 1,5-динитронафталина, т. е. выяснение расположения молекул в кристалле и уточнение строения самой молекулы.

В пространственной группе $P2_{1/a}$ имеются центры симметрии, винтовые оси 2-го порядка и плоскости скольжения. Эта пространственная группа [2] характеризуется четырьмя двукратными положениями

a) 000; 1/2. 1/2. 0 b) 0 0 1/2; 1/2. 1/2. 1/2
c) 1/2 0 0; 0 1/2 0 d) 1/2 0 1/2; 0 1/2. 1/2

и одним четырехкратным.

Двукратные положения являются положениями центров симметрии. Две молекулы, приходящиеся на элементарную ячейку, не могут занимать четырехкратного положения. Кроме того, по химическим данным молекула 1,5-дни* обладает центром симметрии, поэтому можно предполагать, что центры молекул располагаются в одном из двукратных положений. Положения b), c) и d) отличаются от положения a) только трансляцией на полпериода, т. е. по существу эти положения аналогичны и поэтому можно считать, что координаты центров молекул будут [[000]] и [[1/2 1/2 0]].

Исходя из химических данных, строение молекулы 1,5-дни можно предполагать следующим (рис. 1). Десять атомов углерода образуют два плоских сконденсированных бензольных кольца, из этих десяти атомов два — C_9 и C_{10} — являются общими для обоих колец. Две группы NO_2 связаны своими азотами с двумя симметричными атомами углерода C_1 и C_5. Остальные шесть атомов углерода связаны с шестью водородами.

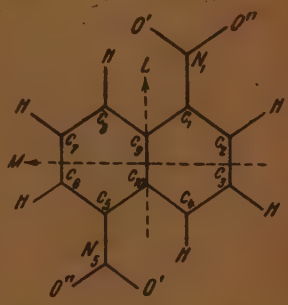


Рис. 1. Строение молекулы 1,5-дни (схема)

С атомами азота непосредственно связаны по два атома кислорода. Прямую, проходящую через атомы C_9 и C_{10}, назовем осью L, прямую, проходящую через центр симметрии молекулы параллельно пря-

* Для сокращения вместо слова «динитронафталин» мы будем писать дни.

мой, соединяющей атомы C_7 и C_2 (или C_6 и C_3), обозначим как ось M; нормаль к плоскости молекулы назовем осью N, принимая за положительное направление N к наблюдателю.

По литературным данным можно принять для расстояний C — C величину 1,41 Å, для C — N — 1,45 Å, для N — O — 1,20 Å и для C—H— 1,10 Å. Исходя из предположения о плоском строении молекулы 1,5-днн и учитывая вышеприведенные расстояния между атомами, была построена модель молекулы. Для определения размеров молекулы из крайних атомов были проведены сферы ван-дер-ваальсовым радиусом 1,7 Å. Тогда размеры молекулы оказываются следующими: по оси $L \approx 11$ Å, $M \approx 9$ Å и $N \approx 3{,}4$ Å.

Сопоставляя размеры элементарной ячейки с размерами молекулы, можно предположить, что плоскость молекулы располагается параллельно (или образует небольшой угол) к плоскости (001) кристалла. Таким образом, при фиксированном положении центров молекул задача определения структуры сводится к определению ориентировки молекул, т. е. уточнению угла, образуемого плоскостью молекулы с плоскостью (001) кристалла, и расположению осей L и M молекулы по отношению к осям a и b кристалла. Определение ориентировки молекул проводилось различными методами: а) методом геометрического анализа; б) методом построения графиков структурной амплитуды в функции ориентировки и сравнения этих значений с экспериментально наблюдаемой интенсивностью рентгеновских интерференций; в) методом изучения распределения электронной плотности (методом Фурье-синтеза).

Определение ориентировки молекул методом геометрического анализа

Исходя из величины и формы элементарной ячейки, из размеров молекулы, из симметрических ограничений пространственной группы

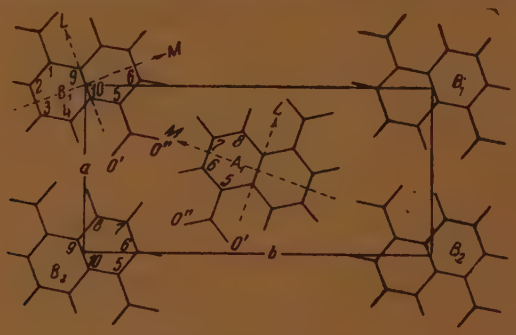


Рис. 2. Проекция молекул на грань ab

$P2_1/a$, можно расположить одну молекулу 1,5-днн в центре грани ab (молекула A рис. 2), а другую в один из узлов этой грани (молекула B рис. 2). Различие в положении молекул A и B обусловлено требованиями симметрии ячейки.

Так как размеры молекул не позволяют существенно отклонять плоскость LM молекулы от плоскости ab кристалла, то для определения ориентировки достаточно первоначально предположить, что молекулы лежат полностью в плоскости ab. Таким образом, задача геометрического анализа сводится к плоской задаче, а геометрический анализ состоит в отыскании наиболее благоприятных комбинаций расположения одной молекулы A среди других молекул B. Для наглядности шаблоны молекул закрепляют своими центрами в центре плос-

кости ab и в двух узлах, а затем поворачивают их вокруг перпендикулярной оси. Повороты следует производить с учетом условий симметрии ячейки. Найденное таким путем наиболее благоприятное расположение молекул соответствует углу $\varphi \approx 20°$ между проекцией оси M молекулы и осью b кристалла.

Теперь можно уточнить положение плоскости молекулы относительно оси c. Расположив молекулы в виде ряда слоев, легко обнаружить, что плоскости молекул LM должны быть расположены перпендикулярно к оси c, так как в противном случае грубо нарушаются межмолекулярные расстояния. При этом угол поворота молекул $\varphi \approx 20°$ весьма благоприятен для расположения центров кислородов нитрогруппы одной молекулы A над и между водородами соседней молекулы B. Этим соблюдается также и принцип наиболее плотной упаковки. Следует упомянуть, что независимо от наших результатов такая же ориентировка молекул кристалла 1,5-дни была найдена А. И. Китайгородским, который по нашей просьбе провел определение положения молекул на структуроискателе его системы [5], за что мы выражаем ему благодарность. Такое расположение молекул позволяет определить моноклинный угол ячейки. В самом деле, если продолжить плоскость молекулы B_1 (рис. 3) до пересечения ее с осью c, на которой находятся молекулы B_2, то эта плоскость отсечет как раз половину оси c, т. е. $c/2 = 1{,}8$ Å; отсюда

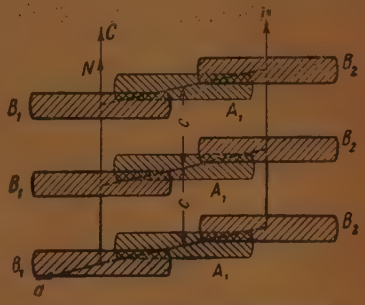


Рис. 3. Проекция молекул на грань ac.

$$\cos\beta' = \frac{c}{2a} = 0{,}23 = \cos 77°; \quad \beta' = 77°;$$

следовательно, моноклинный угол $\beta = 180° - \beta' = 103°$. Из измерений рентгенограмм Вейсенберга этот угол равен 102°.

Определение расположения молекул по графикам структурной амплитуды

Для пространственной группы $P2_{1/a}$ структурная амплитуда имеет вид:

$$A_{hkl} = \sum_i A_i \cos 2\pi\left(hx_i + lz_i + \frac{h+k}{4}\right) \cos 2\pi\left(ky_i - \frac{h+k}{4}\right) \qquad (1)$$

Интенсивность рентгеновых интерференций зависит от положения рассеивающих частиц (параметры $x_i y_i z_i$). Так как в нашем случае нас в первую очередь интересуют параметры x_i и y_i, то достаточно рассмотреть интерференции типа (hko) и тогда выражение структурной амплитуды примет вид:

$$A_{hko} = \sum_i A_i \cos 2\pi\left(hx_i + \frac{h+k}{4}\right) \cos 2\pi\left(ky_i - \frac{h+k}{4}\right). \qquad (2)$$

или

$$A_{hko} = \sum_i A_i \cos 2\pi hx_i \cos 2\pi ky_i \quad (\text{для } h+k = 2n).$$

$$A_{hko} = -\sum_i A_i \sin 2\pi h x_i \sin 2\pi k y_i \quad (\text{для } h + k = 2n + 1). \qquad (3)$$

Определение величин A_{hko}, в зависимости от координат атомов x_i y_i, в функции ориентировки молекул (угла φ) и сопоставление этих величин с экспериментально наблюдаемыми интенсивностями позволяют определить ориентировку молекулы. Для этой цели координаты x_i и y_i каждого атома, входящего в молекулу, определялись графически через каждые 10° поворота молекулы в интервале φ от 0° до 180°.

Так как молекула 1,5-днн содержит атомы с близкими атомными номерами, то для предварительных расчетов разница в рассеивающей способности атомов углерода, азота и кислорода не учитывалась. Водород на рассеяние рентгеновых лучей влияния не оказывает. Полученные таким образом величины A_{hko} наносились на график (рис. 4) в функции угла φ и из сравнения с эспериментально полученными интенсивностями определялся наиболее подходящий поворот молекулы. Первоначально учитывались только интерференции с малыми индексами, на которых отклонение плоскости молекулы от плоскости ab почти не сказывается. Затем, по мере того как некоторые районы углов φ исключались, количество подсчитываемых интерференций увеличивалось. При учете 20 различных интерференций наметились два района, а при более детальном исследовании и сопоставлении с экспериментальными данными окончательно выявлялся район $\varphi \approx 20°$.

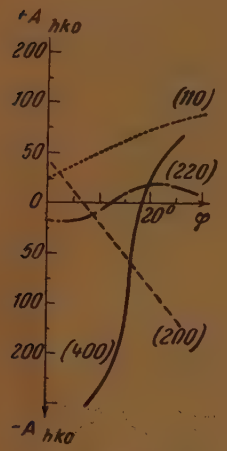


Рис. 4. Вычисленная структурная амплитуда в функции угла φ

Экспериментальные интенсивности определялись по вейсенбергограммам, полученным на медном излучении при вращении кристалла вокруг оси c (рис. 5). Для выяснения и сравнения интерференций с резко различающейся интенсивностью была получена серия вейсенбергограмм с экспозициями в 1, 3, 5 и 10 час. Кроме того, был применен многопленчатый способ, когда в кассету закладывались одновременно три пленки. Расположенные ближе к кристаллу пленки служили фильтрами, ослабляющими рефлексы на следующих рентгенограммах. Интенсивность интерференционных пятен определялась сравнением их с интенсивностью соответствующих ступеней фотографической шкалы. Для этой цели была изготовлена шкала с 20 ступенями, с отношением экспозиций соседних ступеней, равным $\sqrt{2}$. Форма диафрагмы подбиралась такой, чтобы пятна на фотографической шкале были похожи на интерференционные пятна рентгенограммы. Шкала экспозиций была принята за шкалу интенсивностей. Кристаллы, с которых были получены вейсенбергограммы, имели небольшой размер. Это были иголочки, вытянутые вдоль оси c, имеющие в поперчнике $0,2 \times 0,3$ мм². Так как рентгенограммы Вейсенберга получались разверткой нулевой слоевой линии при перпендикулярном падении первичного пучка рентгеновых лучей, то можно было попытаться оценить фактор поглощения аналогично оценке его для случая дебаеграммы. Такая оценка возможна, так как перпендикулярное сечение объекта и в случае цилиндрического дебаевского образца, и в случае нулевой вейсенбергограммы при нашей форме кристалла почти аналогичны. Приняв для динитронафталина массовый коэффициент поглощения (для Cu — K_α) равный $\frac{\mu}{\rho} = 8,5$, получаем $\mu = 13,8$. Из таблиц абсорбционного фак-

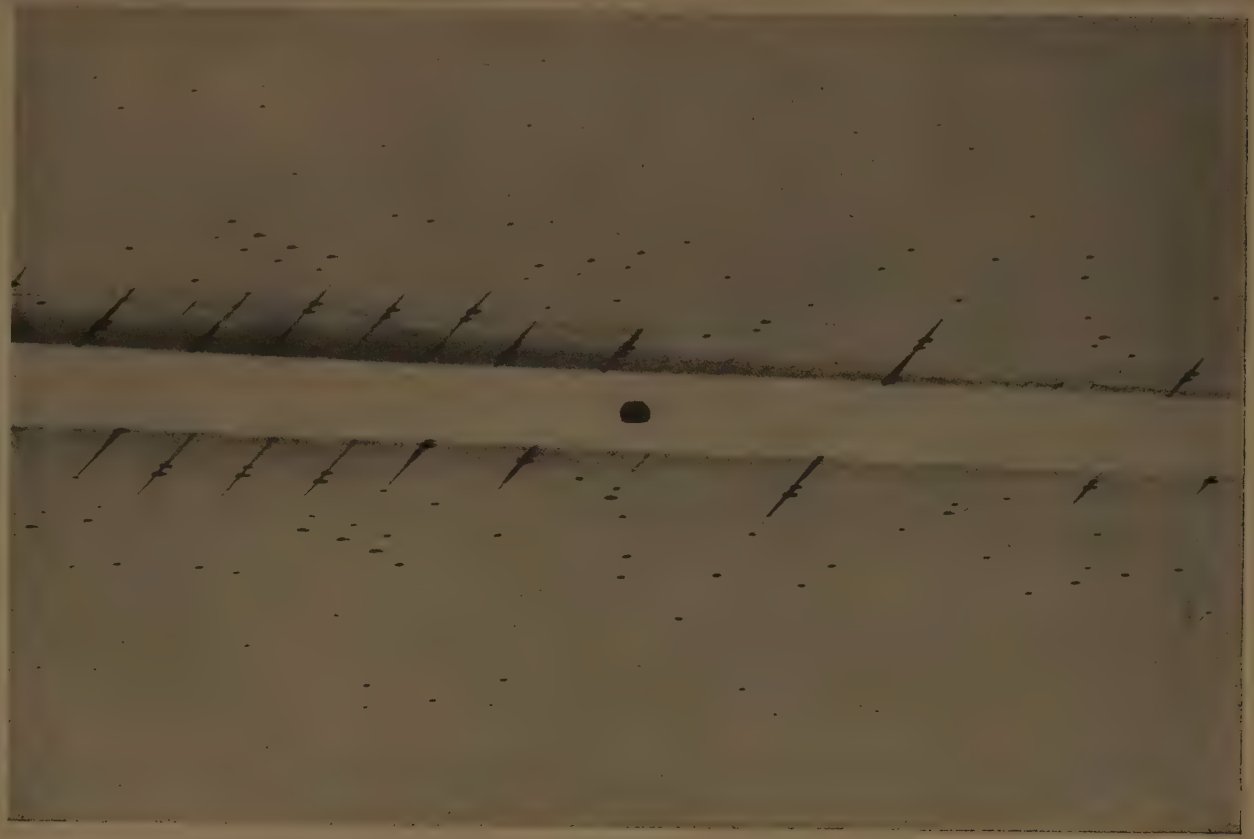


Рис 5. Вейсенбергограмма нулевой линии по оси *c*

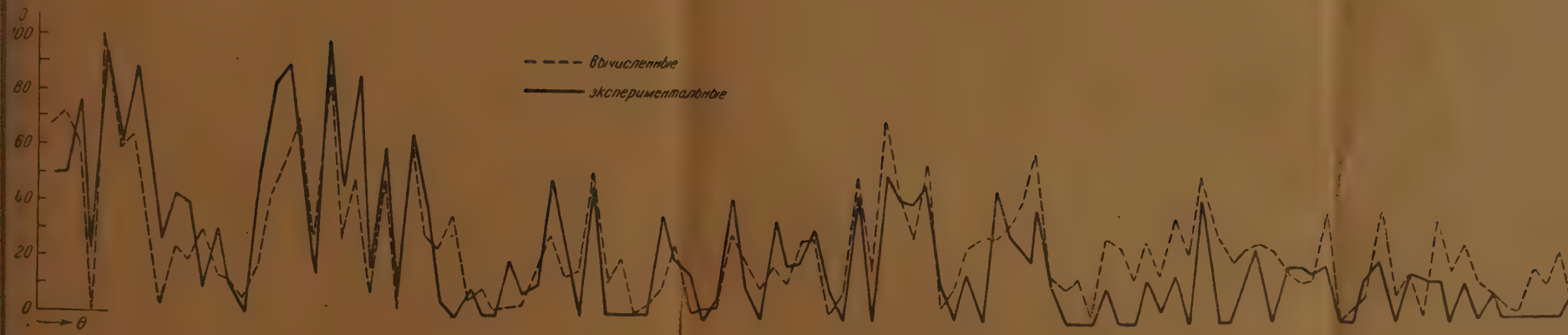


Рис. 6. Вычисленные и экспериментальные интенсивности рефлексов типа ($hk0$)

тора [2] для $\mu r = 0{,}3$ ($r = 0{,}015$ см) находим изменение A от 0,610 (при $\theta = 0°$) до 0,628 (при $\theta = 90°$). Отсюда видно, что фактор поглощения не влияет на интенсивность интерференционных пятен и его можно не учитывать.

Итак, в нашем случае формула, выражающая интенсивность интерференционных максимумов типа (hko), имеет вид:

$$J_{hko} = \mathrm{LT}\,|F_{hko}|^2, \tag{4}$$

где $\mathrm{LT} = \dfrac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ — фактор Лоренца-Томсона,

F_{hko} — структурная амплитуда.

Из экспериментальных данных окончательно определялась величина F_{hko}:

$$F_{hko} = \pm\sqrt{\frac{J_{hko}}{\mathrm{LT}}}. \tag{5}$$

Эти экспериментальные величины F_{hko} для всех наблюденных интерференций типа hko были сравнены с рассчитанными значениями. Результаты сопоставления экспериментальных данных с расчетными для наиболее вероятной ориентировки молекулы (угол $\varphi \approx 20°$) приведены на рис. 6. На кривых рис. 6 можно видеть, что общий ход и экспериментальных, и вычисленных интенсивностей в основном совпадает.

Таким образом, и геометрический анализ, и анализ кривых структурной амплитуды приводит к одинаковым результатам. Расположение молекул в кристалле 1,5-дин, следовательно, таково: молекулы располагаются в узлах ячейки и в центрах граней ab, плоскости LM молекулы близки к плоскости ab ячейки, проекция большой оси молекулы M образует угол $\varphi \approx 20°$ с осью b.

Уточнение структуры изучением распределения электронной плотности

Как известно, изучение распределения электронной плотности в кристалле может помочь определить координаты центров тяжести атомов, которые соответствуют положению максимумов электронной плотности. В структурном анализе часто применяются [3] «двумерные ряды Фурье» для построения проекции электронной плотности на какую-нибудь плоскость элементарной ячейки. Так, например, проекция электронной плотности на плоскость ab равна

$$\rho_{xy} = \frac{1}{A}\sum\sum F_{hko}\cos 2\pi\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b}\right). \tag{6}$$

Так как по приведенным предварительным данным было известно, что плоскость молекулы располагается параллельно или почти параллельно плоскости ab, то целесообразно построить проекцию электронной плотности на эту плоскость. Для построения ряда, выражающего проекцию электронной плотности по формуле (6), необходимо получить экспериментальные значения F_{hko}. Эти значения, как уже было указано, легко получаются из вейсенбергограмм. Но для построения ряда Фурье необходимо знать не только величину F_{hko}, но и ее знак; для его вычисления было принято расположение молекулы (угол φ), определенное из графиков структурной амплитуды. Вычисляя значения A_{hko} по формуле (3), знаки A_{hko} приписываются экспе-

Таблица 1

Значения экспериментальных F_{hko}

h \ k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	0	0	50	0	— 92	0	32	0	46	0	52	0	—38	0	0	0	0	0
1	0	50	—76	26	68	—36	12	60	62	0	0	18	—22	14	0	0	—24	0
2	—62	88	25	38	10	—52	14	18	—12	—12	0	—12	56	—32	0	—18	—16	0
3	0	0	—84	—92	—100	36	—6	20	22	—22	0	0	—56	16	—30	18	12	0
4	0	—68	—42	0	0	8	50	—38	—8	—34	—52	—42	—18	20	16	0	0	0
5	0	0	0	0	0	—46	22	0	0	—24	0	0	0	0	0	—18	0	0
6	6	52	—14	44	20	0	20	0	0	0	—16	16	—14	0	0	0	—	—
7	0	—6	22	—46	14	—22	—22	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
8	—12	—	0	0	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	—	—	—	—

риментальным значениям F_{hk}. Таким образом составлена табл. 1, в которой экспериментальные значения F_{hko} расположены соответственно индексам h и k. Это — исходная таблица для построения ряда Фурье.

В этой таблице значения F_{hko} пронормированы так, что самое большое значение F_{hko} принято за 100.

Вычисление двумерного ряда производилось независимо друг от друга три раза: один раз непосредственным вычислением и два раза вычислением с помощью штрипсов [4] с перестановкой порядка суммирования. Так, как симметрия пространственной группы позволяет выделить независимую область суммирования, равную одной четверти плоскости ab элементарной ячейки, то суммирование можно было провести только для этой области. При учете условий симметрии результаты суммирования могут быть распространены на всю плоскость ab. При суммировании как путем непосредственного подсчета, так и при подсчетах с помощью штрипсов, длины осей a и b разделялись на 48 частей. Результаты всех трех суммирований практически тождественны.

Цифровой материал суммирования сведен в «контурную карту» проекции электронной плотности. На рис. 7 изображена независимая область суммирования. На рис. 8 изображена также часть плоскости ab, но намечены только положения максимумов. На рис. 7 проведены изолинии, соединяющие места одинаковой плотности; цифры около линий указывают величину плотности в относительных единицах.

Для получения этой карты были построены вспомогательные графики сечения цифровой таблицы по разным направлениям. Сечения — это графики, построенные по точкам, где по вертикали откладываются величины плотности, а по горизонтали — координаты (xy) соответствующих точек. Полученные точки соединялись плавной кривой. Сечения проводились по направлениям параллельно оси x, оси y и по диагоналям. Эти сечения позволяют найти координаты максимумов и

точек с определенным значением плотности. Точность определения положения максимумов плотности зависит от остроты максимумов. Для уточнения положения максимумов можно взять ряд сечений по

Рис. 7. Контурная карта проекции электронной плотности на грань *ab*

диагональным направлениям, затем построить вспомогательные кривые по максимумам тех сечений, которые близки к истинному максимуму. По пересечению этих вспомогательных кривых можно определить на-

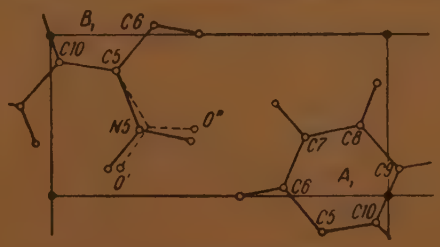


Рис. 8. Часть проекции из рис. 2

иболее вероятные значения координат атомов. Табл. 2 дает цифровые значения координат атомов в долях соответствующих осей.

Таблица 2

Координаты атомов (молекулы B_1) в долях осей ($x_0 = x \sin \beta$)

Название атома	x	x_0	$y = y_0$
C_5	125	122	100
C_6	—021	—020	156
C_7	—203	—198	120
C_8	—224	—218	044
C_{10}	090	088	014
N_5	287	282	134
O'_5	417	409	094
O''_5	306	300	202

x и y — координаты, определенные по двумерной проекции электронной плотности; $x_0 = x \sin \beta$ и y_0 — координаты атомов в плоскости молекулы при $\varphi = 18{,}5°$.

Таблица 3

Координаты атомов молекулы B_1 в ангстремах

Название атома	$x_м$	$y_м$	$x_э$	$y_э$	Δx	Δy	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$z_э$
C_5	0,91	1,63	0,95	1,60	0,04	0,03	0,5	0,2	0.21
C_6	—0,17	2,54	—0,16	2,50	0,01	0,04	0,1	0,2	—0,04
C_7	—1,50	2,05	—1,55	1,92	0,05	0,13	0,6	0,8	—0.35
C_8	—1,74	0,66	—1,70	0,70	0,04	0,04	0,5	0,2	—0.38
C_{10}	0,66	0,24	0,69	0,22	0,03	0,02	0,4	0,1	0.15
N_5	2.27	2,13	2,20	2,15	0,07	0,02	0,9	0,1	0.50
O'_5	3,19	1,35	3,20	1,50	0,01	0,15	0,1	0,9	0,72
O_5	2,48	3,31	2,35	3,24	0,13	0,07	1,7	0,4	0.53

В табл. 3 даны координаты атомов в плоскости LM молекулы в ангстремах при угле поворота молекулы $\varphi = 18{,}5°$. Координаты $x_м$ и $y_м$ получены графическим построением идеализированной молекулы. Координаты $x_э$ и $y_э$ получены из проекции электронной плотности. В табл. 3 приведены также разности Δx и Δy между координатами $x_м$ и $x_э$, $y_м$ и $y_э$ в абсолютном и процентном отношении. Среднее отклонение экспериментальных координат от идеализированных составляет: по углеродным атомам $\Delta x = 0{,}4\%$ и $\Delta y = 0{,}3\%$, а по атомам нитрогруппы $\Delta x = 0{,}9\%$ и $\Delta y = 0{,}5\%$.

Экспериментальные данные показали, что выбор плоскости a в качестве плоскости проекции весьма удачен: на проекции все атомы видны раздельно. Рисунок молекулы достаточно четок, атомам углерода, азота и кислорода соответствуют ясно выраженные максимумы. Атомы водорода не выявляются. Существенных закономерных искажений рисунка углеродных колец нет, что указывает на малый наклон плоскости молекулы к плоскости ab ячейки. Различие расстояний между углеродными максимумами связано, очевидно, с недостаточной точностью двумерного ряда Фурье.

Из расположения максимумов на проекции (рис. 7 и 8) можно установить, что угол поворота молекулы φ равен 18,5°, и это практически совпадает с результатами, полученными ранее методами геометрического анализа и исследованием структурной амплитуды.

Исходя из координат атомов углерода, можно найти координаты и для атомов водорода, предполагая расстояние C—H = 1,10 Å и валентный угол в 120°. В табл. 4 приведены координаты тех атомов водорода, которые направлены к кислородам или своих или соседних молекул и находятся на ближайших расстояниях от них.

Таблица 4

Координаты атомов водорода в ангстремах

Название атома	Какой молекулы	x	y
H_4	B_1	2,72	—0.36
H_6	B_1	0,10	3,61
H_7	B_2	5,44	2,83
H_8	B_2	4,88	0,38
H_6	A	3,94	4,36
H_7	A	1.56	5,16

Таблица 5

Межатомные расстояния

Атомы одной молекулы	Расстояния	Атомы одной молекулы	Расстояния	Атомы разных молекул	Расстояния	Каких молекул
C — C	1,41	O′—O″	1,94	O′—H_8	2,76	B_1—B_2
C — N	1,35	O′—H	1,88	O′—H_7	3,22	B_1—B_2
N — O′	1,19	O″—H	2,23	O″—H_7	2,25	B_1—A
N — O″	1,10	C—H	1,10	O″—H_8	2,18	B_1—A

По координатам атомов были вычислены межатомные расстояния, которые сведены в табл. 5 (для расстояний C — C принято среднее, равное 1,41 Å).

Из приведенных данных можно построить окончательную модель структуры 1,5-дин. Рис. 2, 3 и 9 показывают эту структуру в различных проекциях. Молекулы, расположенные в узлах элементарной

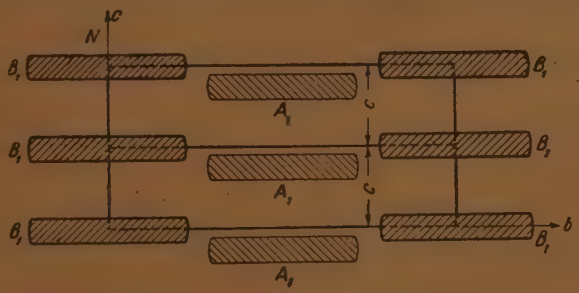


Рис. 9. Проекция молекул на грань *bc*

ячейки, помечены буквами *B*, расположенные в центре граней *ab* — буквами *A*. Приняв для бензольных колец правильный шестиугольник, рассмотрим общий вид расположения атомов нитрогруппы. Кислороды нитрогруппы находятся на расстоянии 1,1—1,2 Å от своего азота под углом, близким к 120° (среднее из измеренных 117, 121 и 122°), расстояние между ними равно 1,94 Å. Азот несколько отклонен к наружному краю молекулы, образуя соответственно углы в 115—125°, угол поворота ~ 5° в плоскости молекулы линии C—N благоприятствует нивелировке расстояний O — H в молекуле: в отсутствие этого поворота расстояния были бы 1,7 и 2,5 Å, при повороте — 1,9 и 2,2 Å. Угол φ между осью *M* молекулы и координатной осью *b* дает возможность кислородам молекулы *A* располагаться почти по середине между водородами соседней молекулы *B* с расстояниями 2,25 и 2,18 Å. Это хорошо иллюстрирует закономерность плотной упаковки для кристаллов органических соединений [5]. Расстояния между кислородами нитрогруппы и водородами идентичных молекул B_1 и B_2 несколько различны — 2,8 и 3,2 Å.

В отечественной и иностранной литературе нет работ по определению структуры кристаллов динитронафталинов. Относительно других исследованных органических кристаллов с одним или двумя бензольными кольцами имеется некоторое количество работ по динитрозамещенным соединениям. Это структурные работы по пара-динитробензолу: Джемса, Кинга и Хоррокса [6], исследование с применением M_0 излучения и ионизационного спектрометра, и вышедшая в июле 1947 г. работа Левеллина [7], который применил трехмерные

сечения Фурье для расшифровки структуры. Имеется еще структурное исследование метадинитробензола Грегори и Лассетра [8], а также работа Никерка [9] по 4:4',-динитродифенилу.

Во всех этих работах, помимо определения расположения атомов в бензольных кольцах, наиболее интересно, для сравнения со структурой 1,5-днн, определение расположения атомов нитрогруппы. В перечисленных исследованиях, за исключением работы Левеллина, кислороды нитрогруппы находятся на разных расстояниях от азота, и авторы не объясняют, а только регистрируют этот интересный экспериментальный результат. Остальные межатомные расстояния в указанных соединениях близки к расстояниям в кристалле 1,5-днн. Во всех этих работах, по данным авторов, точность определения межатомных расстояний $\pm 0{,}03$Å, что близко к средней точности наших измерений.

Результаты исследования структуры кристалла 1,5-динитронафталина

1. Геометрическим анализом, построением графиков структурной амплитуды и сравнением их с экспериментальными интенсивностями интерференций, путем изучения распределения электронной плотности (методом Фурье — синтеза) установлено расположение молекул в элементарной ячейке.

2. Плоские, обладающие центром симметрии молекулы расположены в центрах симметрии элементарной ячейки. Координаты центров молекул [[000]] и [[1/2 2/20]]. Плоскость молекулы перпендикулярна оси c, проекция длинной оси молекулы повернута на угол $\varphi = 18{,}5°$ относительно оси b.

3. Строение молекулы 1,5-днн по данным распределения электронной плотности в основном соответствует расположению атомов в идеализированной молекуле 1,5-днн, но нитрогруппа, вероятнoо, тклонена от направления $C_5 - C_8$ на $\sim 5°$ в наружную сторону.

Расстояния между атомами в одной молекуле:

$C - C = 1{,}41$Å	$O' - O'' = 1{,}94$Å
$C - N = 1{,}35$Å	$O' - H = 1{,}88$Å
$N - O' = 1{,}19$Å	$O'' - H = 2{,}23$Å
$N - O'' = 1{,}10$Å	$C - H = 1{,}10$Å (принято из модели).

Валентные углы:

$C_{10} - C_5 - N_5 = 125°$	$C_5 - N_5 - O' = 122°$
$C_6 - C_5 - N_5 = 115°$	$O' - N_5 - O'' = 117°$
$C_5 - N_5 - O' = 121°$	$C - C - C = 120°$

Расстояния между атомами соседних молекул:

$$\left.\begin{matrix} O' - H_8 = 2{,}76\text{Å} \\ O' - H_7 = 3{,}22\text{Å} \end{matrix}\right\} \begin{pmatrix}\text{молекулы} \\ B_1 - B_2\end{pmatrix} \quad \left.\begin{matrix} O'' - H_7 = 2{,}25\text{Å} \\ O'' - H_6 = 2{,}18\text{Å} \end{matrix}\right\} \begin{pmatrix}\text{молекулы} \\ B_1 - A_1\end{pmatrix}$$

Ближайшее расстояние между центрами молекул = 3,62Å.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
19. III. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, Журн. физ. хим., 21, 525, 1947.
2. Int. Tab. Z. Best. v. Krist., 1935.
3. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A, 133, 676, 1935.
4. C. A. Breevers a. R. Lipson, Phil. Mag., 17, 855, 1934; Proc. Roy. Soc., 48, 772, 1936; I. M. Robertson, Phil. Mag., 21, 176, 1936; В. П. Бутузов. Диссертация, 1943.
5. А. И. Китайгородский. ДАН СССР, Отд. хим. наук, вып. 6, 1946.
6. R. W. James, G. King, H. Horrochs, Proc. Roy. Soc., A 153, 225, 1935.
7. F. J. Llewellyn, J. of Chem. Soc., 884, 1947.
8. N. W. Gregory, E. W. Lassettre, J. Chem. Soc., 69, 102, 1947.
9. J. N. Niekerk, Proc. Roy. Soc., 181, 314, 1943.

О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИЕНОВ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ПОЛОЖЕНИЕМ МАКСИМУМА АБСОРБЦИИ

Г. В. Троицкий

Увеличение количества сопряженных двойных связей вызывает в спектре полиена смещение максимума поглощения в длинноволновую область. Величина смещения (по длинноволновому максимуму) равна 20—30 mμ на каждую новую двойную связь [1].

Согласно исследованиям Хаузера и Смакула [2], это смещение линейно зависит от количества сопряженных двойных связей (при пересчете на длины волн, данных для дифенилполиенов). По Гильберту, Льюису и Кэльвину [3] зависимость параболическая.

Приближенная оценка, приведенная выше, допускает возможность больших ошибок. Так, для полиена, имеющего 10 сопряженных двойных связей, разница в вычислениях может составить 100 mμ (т. е. 5—3 двойных связи). Поэтому существенно уточнить метод расчета числа двойных связей по смещению максимума.

Как известно, основная полоса полиенов, отвечающая квантовому переходу $0 \rightarrow 1$, характеризуется тонкой структурой, выражающейся в появлении нескольких максимумов, зависящих от вибрационных подуровней.

Расчеты положения основной полосы, базирующиеся на теоретически построенных моделях, сложны или приближенны [4], то же можно сказать о методах, исходящих из термохимических данных [5]. Можно попытаться рассчитать положение максимумов поглощения, исходя из спектроскопических данных. Нами предлагается эмпирическая зависимость, которой подчиняются известные нам полиены, основанная на следующих допущениях:

1. При расчетах положение основной полосы следует характеризовать не длинноволновым максимумом, а группой, образующей тонкую структуру. Каждому из этих максимумов может быть придан номер n и соответствующую ему длину волны можно записать как λ_n.

2. Предполагается существование линейной зависимости между количеством сопряженных двойных связей и положением максимумов абсорбции, отвечающих одному и тому же значению n, т. е.

$$\lambda_n = a + kI, \tag{1}$$

где I — количество сопряженных двойных связей, a и k — постоянные.

3. Предполагается, что формулы вида (1) взаимно линейно комбинируются.

Из экспериментальных данных можно вычислить значение постоянных. Мы получили следующее выражение для λ, (mμ):

$$\lambda_n = 167 + 11n + a_n + I(22 + b_n), \tag{2}$$

где n — целое число $=0, 1, 2, \ldots n$; a_n, b_n — поправочные коэффициенты, зависящие от n, согласно табл. 1.

Формула оправдывается только в том случае, если n имеет определенные значения, приведенные в табл. 2 (в скобках указаны значения n для

Таблица 1

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a_n	0	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
b_n	3.00	2.00	1.75	1.50	1,25	1,00	0,75	0.50	0.25	0	0	0	0
c_n	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50	1.50	0.50	0.50	0	0	0	0
d_n	+1.7	0	0	0	0	0	0	0	0	−0,5	−0,5	0	0

Таблица 2

Колич. сопряж. двойн. связей	Значения n для растворителей		
	бензин	хлороформ	сероуглерод
2	0,1,2,3	—	—
3	2,4	—	—
4	(1,2,3) 5	—	—
5	(1, 3) 5	—	—
6	(4,5) 7	—	—
7	(1, 4,6) 9	—	—
8—11	(1,2, 5) 9	(3,5,6) 10	(1,2,5,9) 12
	Альдегиды и кетоны:		
8—11	(3,6,7) 10	—	—

коротковолновых максимумов). С увеличением ненасыщенности соединений значения n возрастают для длинноволновых максимумов и практически не изменяются для коротковолновых. Зависимость, выведенная для углеводородов, сохраняется и для полиенов, имеющих различные функциональные группы, сопряженные с конъюгированной системой. В этом случае формула (2) осложняется добавочными членами, аналогичными $I(22+bn)$, и приобретает вид:

$$\lambda_n = 167 + 11n + a_n + I(22 + bn) + \beta\left(11 + \frac{1}{2} b_n\right) + k(13 + c_n) + \alpha \cdot 5 + \gamma \cdot d_n \qquad (3)$$

Таблица 3*

Соединение	Колич. сопр. двойн. связей	Длинноволновый максимум поглощения в mμ (растворы в бензине)
Аллоцимен	3	275
1,8-диметилоктатетраен	4	316
1,12-диметилдодекагексаен	6	360
Витамин A_1	5	327
α-каротин	11	478
β-каротин	11	484
γ-каротин	11	495
Ликопин	11	506

* Измерения проводились в фотоэлектрическом спектрофотометре с вращающимся сектором. Аллоцимен и витамин A_1 исследованы в спектрофотометре Бекмана (спиртовые растворы).

Таблица 4

Спектры полиенов (растворы в гексане)

Колич. сопряж. двойных связей	Соединения		$n=0$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
2	Бутадиен	выч.	217										
		эксп.	217										
2	Изопрен	выч.	219										
		эксп.	220										
2	Диметилбутадиен (18)	выч.	—	227									
		эксп.	—	225									
2	Дибензилбутадиен	выч.	—	237									
		эксп.	—	235									
2	β-Октадиеновая к-та	выч.	—	227									
		эксп.	—	226									
2	Фурилгептадиеновая к-та	выч.	—	227									
		эксп.	—	226									
2	Винилакриловая к-та	выч.	—	—	254								
		эксп.	—	—	248								
2	Муконовая к-та	выч.	—	—	269								
		эксп.	—	—	265								
2	Диметилпентадиеновая к-та	выч.	—	—	—	264							
		эксп.				266							
2	α-Диеновая к-та (2)	выч.	—	—	—	264							
		эксп.	—	—	—	261							
2	Цитролиденуксусная к-та (9)	выч.				264							
		эксп.				272							
2	Этинилкарбинол (18)	выч.	—	227									
		эксп.	—	230									
3	β-Декатриеновая к-та	выч.	—	—	262								
		эксп.	—	—	265								
3	Этинилкарбинол (18)	выч.	—	252	262	273							
		эксп.	—	258	267	275							
3	Окта-2, 7-триен-8-ол (18)	выч.	—	252	262	273							
		эксп.	—	254	262	275							
3	Окта-1 метил, 2,7-триен-8 ол (18)	выч.	—	252	262	273							
		эксп.	—	249	260	270							
3	Дибензилгексатриен	выч.	—	—	272	—							
		эксп.	—	—	770	—							
3	Тетраметилдодекатриен-ол	выч.	—	—	262	—							
		эксп.	—	—	265	—							
3	Аллоцимен	выч.	—	—	—	273							
		эксп.	—	—	—	275							
3	α-Октатриеновая к-та	выч.	—	—	—	—	298						
		эксп.	—	—	—	—	296						
3	α-Ионилиденкротоновая к-та	выч.	—	—	—	—	303						
		эксп.	—	—	—	—	306						
3	Фурилакриловая к-та	выч.	—	—	—	—	298						
		эксп.	—	—	—	—	303						
4	1,8-Диметилоктатетраен	выч.	—	275	286	296		316					
		эксп.	—	272	286	296		320					
4	Метилоктатетраен-ол (18)	выч.	—	—	—	296	—	316					
		эксп.	—	—	—	298	—	320					
4	1-Метил, 8-этилоктатетраен	выч.	—	275	286	296	305						
		эксп.	—	—	283	292	305						

Продолжение

Колич. сопряж. связей двойных	Соединение		n = 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Декатетраеновая к-та	выч.	—	—	—	—		331						
		эксп.	—	—	—	—		330						
4	Фурилпентадиеновая к-та	выч.	—	—	—	—		331						
		эксп.	—	—	—	—		330						
5	Витамин A_1	выч.	—	—	—	—		328						
		эксп.	—	—	—	—		328						
5	Витамин A_1 к-та (19)	выч.	—	—	—	—		343						
		эксп.	—	—	—	—		343						
5	Витамин A_2 (7)	выч.	—	—	—	—		339						
		эксп.	—	—	—	—		345						
5	Стирилакриловая к-та	выч.	—	—	—	—		319						
		эксп.	—		—	—		314						
5	Фенилбутадиен	выч.	—	—	—	—		304						
		эксп.	—	—	—	—		304						
5	Фурилгептатриеновая к-та	выч.		—	—	—		354						
		эксп.	—	—	—	—		357						
5	Тетраметилундекапентаен	выч.	—	—	—	320	329	339						
		эксп.	—	—	—	323	328	341						
6	Фенилгептатриеновая к-та	выч.	—	—	—	—	—	342						
		эксп.	—	—		—	—	340						
6	Фенилметилгептатриеновая к-та	выч.	—	—	—	—	—	342						
		эксп.	—	—	—	—	—	340						
6	1,12-Диметилдодекагексаен	выч.	—	—	—	—	—	362						
		эксп.	—	—	—	—	—	360						
6	Дигидрокроцетин	выч.	—	—	—	342	—	362		—382				
		эксп.	—	—	—	340	—	360		—379				
7	Кроцетин	выч.	—	377	—	—	401	414	423	—	—	449		
		эксп.	—	375	—	—	400	410	423	—	—	449		
7	Азафрин	выч.	—	—	—	—	399	410	420	—	—	447		
		эксп.	—	—	—	—	400	407	420	—	—	447		
8	Цитроксантин (11)	выч.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	456		
		эксп.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	456		
9	Биксин	выч.	—	425	—	—	—	460	—	—	—	493		
		эксп.	—	427	—	—	—	462	—	—	—	494		
10	5,6-дигидро-β-каротин (12)	выч.	—	—	—	—	—	442	—	—	—	478		
		эксп.	—	—	—	—	—	447	—	—	—	476		
10	5,6-дигидро-α-каротин	выч.	—	—	—	—	—	437	—	—	—	472		
		эксп.	—	—	—	—	—	442	—	—	—	472		
11	α-каротин	выч.	—	—	—	—	—	447	—	—	—	478		
		эксп.	—	—	—	—	—	445	—	—	—	478		
11	β-каротин	выч.	—	419	—	—	—	454	—	—	—	484		
		эксп.	—	422	—	—	—	452	—	—	—	484		
11	Лютеин	выч.	—	—	—	—	—	442	—	—	—	378		
		эксп.	—	—	—	—	—	445	—	—	—	478		
11	Зеаксантин	выч.	—	419	—	—	—	454	—	—	—	484		
		эксп.	—	423	—	—	—	451	—	—	—	484		
11	Криптоксантин	выч.	—	419	—	—	—	454	—	—	—	484		
		эксп.	—	423	—	—	—	452	—	—	—	485		
11	γ-каротин	выч.	—	431	—	—	—	466	—	—	—	495		
		эксп.	—	431	—	—	—	463	—	—	—	495		

Продолжение

Колич. сопряж. двойных связей	Соединение		n=0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11	Рубиксантин	выч.	—	431	—	—	—	466	—	—	—	495		
		эксп.	—	432	—	—	—	463	—	—	—	495		
11	Газаниаксантин (13)	выч.		431	—	—	—	466	—	—	—	495		
		эксп.		431	—	—	—	463	—	—	—	494		
11	α-каротин	выч.	—	422	—	—	—	459	—	—	—	489		
		эксп.	—	428	—	—	—	458	—	—	—	490		
11	Ликопин	выч.	—	443	—	—	—	477	—	—	—	506		
		эксп.	—	447	—	—	—	474	—	—	—	506		
11	Ликофил	выч.	—	443	—	—	—	477	—	—	—	506		
		эксп.	—	444	—	—	—	473	—	—	—	506		
11	Ликоксантин	выч.	—	443	—	—	—	477	—	—	—	506		
		эксп.	—	444	—	—	—	473	—	—	—	506		
12	Изокаротин (14)	выч.	—	443	—	—	—	477	—	—	—	506		
		эксп.	—	447	—	—	—	475	—	—	—	504		
13	Родовиоласцин (15)	выч.	—	491	—	—	—	—	531					
		эксп.	—	493	—	—	—	—	528					
13	Спириллоксантин (16)	выч.	—	491	—	—	—	—	531					
		эксп.	—	493	—	—	—	—	531					
15	Дегидроликопин (17)	выч.	542											
		эксп.	542											
	альдегиды и кетоны													
7	Азафринон	выч.	—	—	—	—	—	—		429	—	—	458	
		эксп.	—	—	—	—	—	—		429	—	—	454	
9	Биксиндиальдегид	выч.	—	—	433	—	—	—	467	—	—	—	504	
		эксп.	—	—	436	—	—	—	467	—	—	—	500	
11	Капсорубин	выч.	—	—	—	444	—	—	—	477	—	—	504	
		эксп.	—	—	—	443	—	—	—	475	—	—	503	
10	Капсантин	выч.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	502	
		эксп.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	503	
10	Семи-β-каротинон	выч.	—	—	—	441	—	—	465	—	—	—	502	
		эксп.	—	—	—	442	—	—	468	—	—	—	503	
12	Родоксантин	выч.	—	—	—		—	—	492	—	528	—		
		эксп.	—	—	—	—	—	—	489	—	528	—		
	Дифенилполиены (растворы в бензоле)													
9	Дифенилбутадиен	выч.	—	—	—	320	329	—	349					
		эксп.	—	—	—	316	323	—	351					
9	Дифенилгексатриен	выч.	—	—	—	348	353	—	—	382				
		эксп.	—	—	—	348	358	—	—	383				
10	Дифенилоктатетраен	выч.	—	—	—	367	—	385	—	405				
		эксп.	—	—	—	365	—	384	—	405				
11	Дифенилдекапентаен	выч.	—	—	—	390	—	408	—	427				
		эксп.	—	—	—	387	—	408	—	424				
12	Дифенилундекагексаен	выч.	—	—	405	—	422	—	—	448				
		эксп.	—	—	400	—	420	—	—	445				
13	Дифенилдодекагептаен	выч.	417	—	—	437	—	—	463					
		эксп.	413	—	—	435	—	—	465					

Примечания: 1. Экспериментальные цифры взяты из монографий Мортона [7] и Цехмейстера [6]; другие источники отмечены специально.
2. В таблице указаны количество сопряженных двойных связей только между углеродными атомами как в алифатической цепи, так и в циклах.
3. Спектры помещены под теми значениями, при которых вычислено положение максимума.

где

β — количество двойных связей, входящих в 6-членный цикл при конъюгировании с алифатической цепью;

α — количество 6-членных циклов при отсутствии сопряжения (α-иононовое кольцо);

k — количество карбонильных групп, сопряженных с полиеновой системой;

c_n — аналогично bn; значения даны в табл. 1;

d_n — поправочный коэффициент, зависящий от количества метиловых групп.

В случае ди- и триенов положение длинноволнового максимума однозначно не определяется формулой соединения. Для этих веществ приходится предполагать несколько положений длинноволнового максимума. Для более ненасыщенных соединений принятое изображение формул однозначно определяет положение длинноволнового максимума.

Значения постоянных в вышеприведенных формулах нами были получены посредством спектрофотометрических определений положения максимума абсорбции для ряда соединений. Данные измерений приведены в табл. 3 (длинноволновые максимумы).

Для вычислений были использованы литературные данные по следующим соединениям: биксин, крецетин, муконовая кислота и изопрен.

В табл. 4 приведены результаты вычислений по формуле (2) и по литературным данным. Разница между вычисленными и полученными из наблюдений значениями не превышает 2—3 mμ.

Подобные же вычисления проведены для разных растворителей. Оказалось, что значения постоянных сохраняются, кроме гексана и бензина, также для бензола хлороформа и сероуглерода, но значения n для этих растворителей различны.

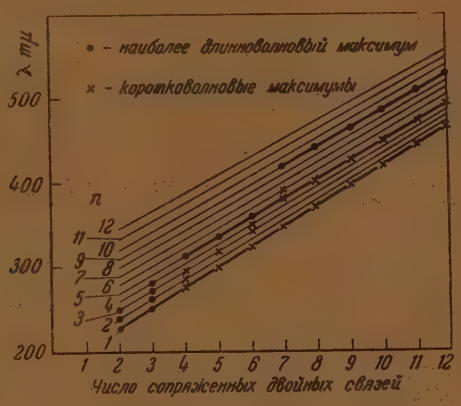
Обращает на себя внимание правильное распределение значений числа n в зависимости от I и от растворителя. Дополнительные максимумы наблюдаемые в спектрах полиенов при — 196° (например, додекапентаен

Таблица 5

Спектры полиенов в различных растворителях (в mμ)

Кол-во сопряж. двойн. связей	Соединение и растворитель		n=1	2	3		5	6	7	8	9	10	11	12
6	1,12-диметилдодекагексаен	выч.	—	332	342	—	362	371	—	—	—	—	—	—
	для хлороформа	эксп.	—	330	342	—	360	372	—	—	—	—	—	—
	для бензина	эксп.	—	—	—	—	360	—	—	—	—	—	—	—
7	Крецетин	выч.	—	377	—	403	—	423	—	—	449	458	—	482
	для хлороформа	эксп.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	460	—	—
	для бензина	эксп.	—	377	—	400	—	423	—	—	448	—	—	—
	для сероуглерода	эксп.	—	—	—	400	—	423	—	—	447	—	—	478
11	β-каротин	выч.		423	436	—	452	463		—	484	495	—	522
	для хлороформа	эксп.	—	—	433	—	—	463	—	—	—	497	—	
	для бензина	эксп.	—	424	—	—	451	—	—	—	484	—		—
	для сероуглерода	эксп.	—	424	433	—	452	—	—	—	485	—		521
11	Ликопин	выч.	443	—	—	—	477	—	—	—	506	517		544
	для хлороформа	эксп.	—	—	—	—	479	—	—	—	—	517		—
	для бензина	эксп.	443	—	—	—	474	—	—	—	506	—		—
	для сероуглерода	эксп.	443	—	—	—	474	—	—	—	507	—		546

карбоновой кислоты), могут быть вычислены в пределах точности, даваемой формулой (2). Необходимость принимать несколько значений для ди- и триенов может быть объяснена влиянием разных заместителей на способность полосы разрешаться на тонкую структуру. Такое объяснение обязывает предполагать (см. табл. 4), что как диметилбутадиен имеет максимумы поглощения, отвечающие значениям $n=1, 2, 3$, так и α-октадиеновая кислота имеет максимумы, определяемые этими же значениями n, но в первом случае общий ход спектрофотометрической кривой маскирует максимумы 2, 3, а во втором — 1, 2.



Зависимость между количеством сопряженных двойных связей и положением максимумов абсорбции, соответствующая формуле (2), графически представлена на рисунке 1.

По оси абсцисс отложено число сопряженных двойных связей, а по оси ординат—положение максимумов поглощения. Прямые рассчитаны по формуле (2). Точки отвечают экспериментальным данным, приведенным в таблицах 1 и 4. Из графика видно, что смещение максимумов абсорбции прямолинейно зависит от числа двойных связей.

Выражаю благодарность проф. Я. К. Сыркину за консультацию по ряду вопросов, изложенных в данной статье.

Кожно-венерологический институт
Москва

Поступила
19. XII. 1947.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn u. Smakula, цит. по Shautz, Gawley. Embree, J. Am. Chem. Soc., **65**, 901, 1943.
2. Hausser, Zschr. techn. Phys., **15**, 10, 1934; Smakula, Angew. Chem., **47**, 657, 1934.
3. Гильберт, Н. Льюис, М. Кэльвин, Усп. хим., **1**, 32, 1941.
4. Фостер, Усп. хим., **1**, 1940.
5. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946; Sklar, J. Chim. Phys., **10**, 521, 1942.
6. Zechmeister, Carotinoide, Berlin; Вульфсон Н. С., Успехи хим., 1944.
7. R. A. Morton, Appl. of Absorption Spectra, London, 1942.
8. Техн. энцикл. справочник, **9**.
9. J. Butty, J. Chem. Soc. (London), 755, 1937.
10. P. Karrer u. E. Schick, Helv. Chim. Acta, **30**, 3, 863, 1947
11. P. Karrer u. E. Jucker, ibid., **30**, 2, 536, 1947.

12. L. Zechmeister u. A. Polgar, J. Am. Chem. Soc., **65**, 8, 1522, 1943
13. L. Zechmeister u. W. A. Schroeder, ibid., **65**, 8, 1535, 1943.
14. P. Karrer u. J. Schwab, Helv. Chim. Acta, **23**, 578, 1940.
15. P. Karrer u. H. Koenig, idid., **23**, 460, 1940.
16. P. Polgar, C. B. Niel u. L. Zechmeister, Arch. Bioch., **5**, 2, 243, 1944.
17. P. P. Karrer u. J. Rutschman. Helv. Chim. Acta, **28**, 5, 793, 1945.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Е. Пуцейко

1. ВВЕДЕНИЕ

Фотоэлектрические свойства органических красителей в твердом микрокристаллическом состоянии изучены мало.

Сравнительно давно Щодро [1], работавший в институте П. П. Лазарева, обнаружил, что некоторые органические красители в растворах под действием света изменяют свою проводимость.

Явление фотопроводимости было им также наблюдено на коллодионных пленках цианина, пинавердола, пинахрома и галлоцианина [2].

Измерения в монохроматическом свете показали, что внутренний фотоэффект у этих красителей наблюдается в полосе поглощения, расположенной в видимой области спектра. Далее, Петрикальн [3] обнаружил влияние различных газов на фотопроводимость органических красителей в твердых пленках. Систематическое исследование внутреннего фотоэффекта и электропроводности у самых разнообразных классов органических красителей было в последнее время проведено А. Т. Вартаняном [4, 5]. На большом экспериментальном материале А. Т. Вартанян показал, что закономерности, характерные для типичных неорганических полупроводников, наблюдаются и на слоях органических красителей (осажденных из спиртового раствора). Было также обнаружено, что изменение электропроводимости с температурой в этих слоях подчиняется экспоненциальной зависимости [6].

На основании полученных данных о температурном коэффициенте электропроводности можно считать, что фотоэлектроны доставляются в зону проводимости органического красителя лишь при наличии дополнительной термической энергии порядка 0,2 eV [4].

В нашу задачу входило выяснение и изучение фотоэлектрических свойств красителей, принадлежащих к классу фотографических сенсибилизаторов, в твердом микрокристаллическом состоянии.

2. МЕТОД

Наличие внутреннего фотоэффекта у полупроводников обычно обнаруживают по изменению электропроводности вещества в результате освобождения дополнительных электронов при освещении (фотопроводимость).

Для этой цели исследуемое вещество помещается между двумя металлическими электродами, к которым прикладывается некоторое постоянное электрическое поле.

Этот метод в основном позволяет обнаруживать фотопроводимость у полупроводников, электропроводность которых лежит в известных пределах. При наличии большого сопротивления полупроводника фототоки будут весьма малы и индикатор их не отметит.

В случае веществ, обладающих большой электропроводностью, фотоэффект будет маскироваться большими темновыми токами.

Кроме того, наличие постоянного электрического поля вызывает вто-

ричные явления на электродах, а именно их поляризацию, вследствие чего наблюдается спадание тока во времени.

К тому же вторичные фотоэлектрические процессы, которые начинают особенно проявляться при высоких напряженностях электрического поля, обнаруживают весьма значительную инерционность. Для исключения вторичных явлений изучение первичных фотопроцессов проводят при кратковременном освещении малой интенсивности. Применение переменного освещения также в значительной степени устраняет эти явления.

Вторичные явления радикально устраняются в методе конденсатора, предложенном Бергманом [7], который использовал его для обнаружения так называемого кристалл-фотоэффекта.

Этот метод отличается тем существенным преимуществом, что позволяет обнаруживать фотоэлектрическую чувствительность у порошкообразных полупроводников, без непосредственного пропускания тока и наложения электродов.

Высокая чувствительность метода особенно привлекательна, так как позволяет получить спектральное распределение фотоэффекта для объектов с малой фотопроводимостью, к каким, например, принадлежит большинство органических красителей.

Метод конденсатора основан на регистрации появления фотоэлектронов, освобождаемых внутри вещества, по изменению емкости конденсатора.

Для этого тонкий слой испытуемого вещества в порошкообразном виде зажимается между тонкими пластинками стекла или другого прозрачного изолятора и помещается между обкладками специального конденсатора, изображенного на рис. 1.

Одна из обкладок конденсатора *1*, со стороны которой производится освещение, представляет собой полупрозрачный слой металла.

Для того чтобы исключить возможность возникновения фотоэффекта в запирающем слое, обычно создающегося на границе соприкосновения металла и полупроводника, слой вещества *5* отделяется от обкладок конденсатора изолирующими тонкими прокладками в виде прозрачных пластинок *3* и *4*. Применяется модулированное освещение.

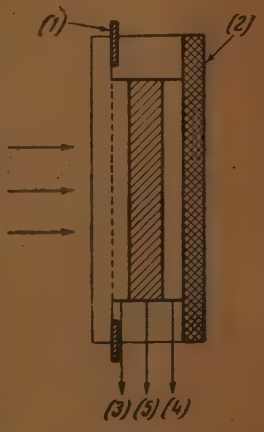


Рис. 1.

Интенсивность вступившего в слой вещества света падает по показательному закону, поэтому концентрация выделенных им электронов будет убывать по такому же закону вглубь слоя. Вследствие такого градиента концентрации освобожденные электроны будут перемещаться в направлении прохождения света и будут вызывать изменение зарядов пластин конденсатора.

Переменная разность потенциалов, образуемая на обкладках конденсатора вследствие прерывистого освещения, усиливается с помощью лампового усилителя и регистрируется на гальванометре.

3. УСТАНОВКА

Предварительными опытами было установлено, что с помощью вышеописанного конденсатора и лампового усилителя (переменного напряжения) можно определять фотоэлектрическую чувствительность в монохроматическом свете не только у таких чувствительных неорганических полупроводников, как селен, сернистый таллий, сернистое серебро и т. д., но и у различных классов органических красителей. Обычно фотоэлектрическая чувствительность органических красителей значительно ниже чувствительности селена. Поэтому естественно, что определение фоточувствительности красителей в монохроматическом свете, где уровень освещения невелик (1—10 люкс), представляет значительные технические трудности.

Чувствительность метода конденсатора в сильной степени зависит от толщины исследуемого вещества и изолирующих пластин. Поэтому нами было обращено особое внимание на устройство самого конденсатора.

При соответствующем подборе толщин вещества и пластин удалось повысить чувствительность метода конденсатора в 5—10 раз.

Сопротивление такого конденсатора составляло порядок -10^{10} ома при емкости 100 $\mu\mu F$.

Приключение конденсатора к усилителю производилось по схеме, изображенной на рис. 2. Последовательно с испытуемым конденсатором, емкость которого обычно изменялась в зависимости от полупроводника в пределах 50—200 $\mu\mu F$, приключался разделительный конденсатор C_2, емкостью 10^3 $\mu\mu F$. При таком выборе емкостей C_1 и C_2 переменная разность потенциалов, возникающая под влиянием света на конденсаторе C_1, практически полностью подавалась на вход усилителя.

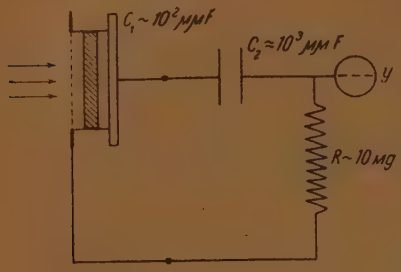


Рис. 2

В качестве усилителя напряжения применялся узкополосный шестиламповый усилитель на емкостях с обратной связью, с переменным коэффициентом усиления от 20 000 до 300 000. Кроме того, этот усилитель можно было настраивать на разные частоты в диапазоне от 50 до 5000 Hz.

Модулирование освещения производилось с помощью трехфазного синхронного мотора, на котором укреплялся диск с требуемым числом отверстий.

На выходе усилителя в качестве измерительных индикаторов применялись ламповый вольтметр и гальванометр. Выпрямление сигналов осуществлялось с помощью лампы 6×6, что позволяло измерение фотоэффекта производить непосредственно на гальванометре. Для качественного обнаружения сигналов от исследуемого вещества включался телефон.

Уровень шумов на выходе усилителя при включенном конденсаторе не превосходил 0,2—0,3 μV; поэтому разность потенциалов в 2—3 μV регистрировалась на выходе усилителя.

Постоянство коэффициента усиления поддерживалось с точностью 3—4%. Кроме того, усилитель в широких пределах сохранял пропорциональность между напряжением, подаваемым на вход усилителя, и напряжением на выходе усилителя ($\sim$ 20 V).

Для выделения монохроматического освещения в интервале от 0,4 до 2,0 μ применялся зеркальный монохроматор ГОИ.

В качестве источника света служила для видимой и близкой инфракрасной частей спектра лампа накаливания мощностью 50 W. Конденсатор с испытуемым образцом устанавливался за выходной щелью монохроматора.

Между конденсатором и щелью помещался диск, с помощью которого осуществлялось модулирование освещения в монохроматическом свете.

Фотоэлектрическая чувствительность слоя полупроводника определялась как отношение потенциала на обкладках конденсатора (измеряемое на выходе) к величине подающей энергии монохроматического света.

Распределение энергии в выходной щели по длинам волн определялось с помощью чувствительного термостолбика и гальванометра.

4. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ

Метод конденсатора мало применялся, и по существу до сих пор не выяснено, каковы те фотоэлектрические процессы, которые он отражает. Естественно предполагать, что наблюдаемое изменение потенциала, наступающее при отрыве электронов внутри слоя микрокристаллического вещества, в основном соответствует внутреннему фотоэффекту в кристаллах.

С целью выяснения этого вопроса было проведено для ряда хорошо изученных неорганических полупроводников сравнение спектральных кривых, полученных методом конденсатора, со спектральным распределением внутреннего фотоэффекта для резистивных и вентильных фотоэлементов.

Опыты были проведены для образцов из селена, сернистого таллия и сернистого серебра.

Методом конденсатора и прерывистого освещения определялась спектральная фоточувствительность этих полупроводников, находящихся в порошкообразном состоянии.

Далее промерялись кривые распределения фотоэффекта для этих полупроводников в запорном слое на вентильных фотоэлементах. Полученные данные сопоставлялись также со спектральными кривыми распределения фотопроводимости (измеренные при наложении постоянного электрического поля) по данным различных авторов [8, 9, 10].

В результате этих опытов было обнаружено, что распределение фоточувствительности по спектру, найденное по методу конденсатора для порошкообразного селена, сернистого таллия и сернистого серебра, практически мало отличалось от кривых фотопроводимости и фотоэффекта, характерного для этих полупроводников в запорном слое, что иллюстрируют рис. 3 и 4.

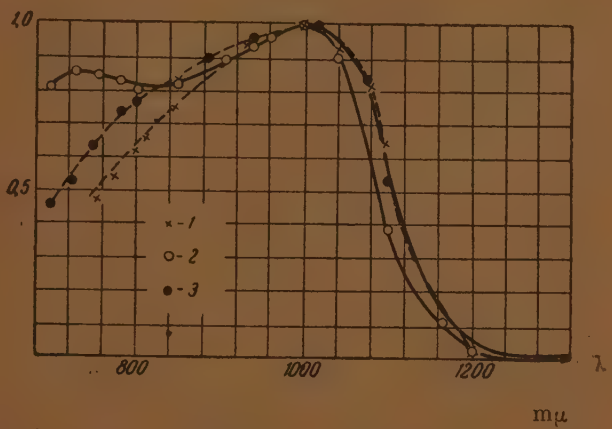


Рис. 3. *1* — фоточувствительность Tl_2S (порошок) по методу конденсатора, *2*—фотопроводимость таллофида (Tl_2S), *3* — спектральная чувствительность вентильного серно-таллиевого фотоэлемента

Для сернистого таллия различие в кривых наблюдается в длинноволновых границах, тогда как форма и положение максимумов кривых совпадают.

Аналогичная картина наблюдалась и для серно-серебряных фотоэлементов. В отношении селена подобное совпадение всех кривых установить было трудно, так как распределение чувствительности у селеновых фотосопротивлений, по данным многочисленных авторов [8], весьма разнообразно.

Хорошо известно, что характер спектральной чувствительности фотосопротивления из селена весьма зависит от технологических условий его изготовления (температура и длительность отжига селена, его чистота и т. д.). Учитывая все эти особенности, мы попытались получить селеновые фотосопротивления в условиях, аналогичных условиям получения селеновых фотоэлементов с запирающим слоем. Испытание полученных образцов проводилось на вышеописанной установке с помощью усилителя при модулированном освещении (частота модуляции 150 Hz) и небольшой разности потенциалов на образце.

Следует отметить, что исследуемое фотосопротивление освещалось лишь в центральной части фоточувствительной поверхности, чем исключалось влияние приэлектродных участков.

В результате этих опытов кривые спектральной чувствительности испытуемых фотосопротивлений обнаружили два максимума чувствительности, как это иллюстрирует кривая *3* на рис. 4.

В видимой части спектра чувствительность такого фотосопротивления из селена совпала с чувствительностью порошка селена, измеренного по методу конденсатора. В красной части спектра это фотосопротивление обнаруживало дополнительный максимум чувствительности при $\lambda = 720$ mμ, характерный для некоторых селеновых резистивных фотоэлементов.

Из приведенных опытов следует, что метод конденсатора позволяет обнаруживать у полупроводников фоточувствительность, тождественную первичному внутреннему фотоэффекту.

Некоторым косвенным подтверждением этой точки зрения могут служить работы других авторов в этом направлении.

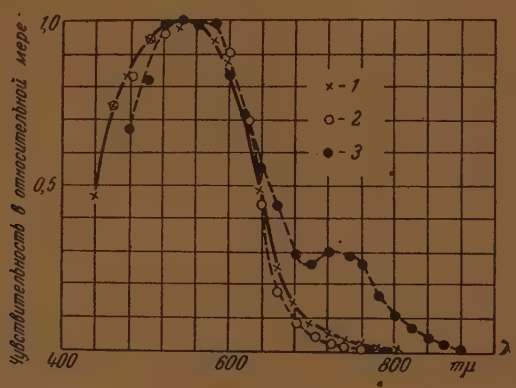


Рис. 4. *1* — фоточувствительность селена по методу конденсатора, *2* — спектральная чувствительность вентильного селенового фотоэлемента; *3* — чувствительность селенового фотосопротивления

Например, А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе [11] показали, что спектральная кривая фотопроводимости закиси меди в тонком слое совпадает с кривой фотоэффекта в запирающем слое.

Расхождение между кривыми фотопроводимости и фотоэффекта в запирающем слое, которое наблюдалось другими авторами, фактически, как было выяснено, связано с характером селективного поглощения света в закиси меди (фильтровой эффект).

Аналогичное совпадение спектрального распределения фотопроводимости и фотоэффекта в запирающем слое наблюдали Эккарт и Шмидт [12] для селенида кадмия.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

При помощи описанного метода были обнаружены фотоэлектрические свойства у большого числа органических красителей сенсибилизаторов, применяемых для очувствления фотографической пленки к различным участкам спектра. Следует отметить попутно, что ряд красителей, как феносафранин, пинакриптол желтый, метиленовый голубой и др., которые в известных условиях обнаруживают десенсибилизирующее действие на фотографическую пластинку, фотоэлектрической чувствительности в микрокристаллическом состоянии не обнаружили.

Красители исследовались в виде мелкокристаллических порошков, наносимых на изолирующие подложки, которые затем зажимались между

обкладками того же конденсатора. Толщина исследуемого слоя красителя составляла приблизительно 0,2 мм.

Приготовление образцов и все последующие испытания проводились в присутствии воздуха.

Измерение фотоэлектрических спектральных характеристик производилось в прерывистом монохроматическом свете (при частоте модуляции света 150 Hz).

Следует отметить, что фоточувствительность красителей определялась, как показано на рис. 2, без приложения дополнительного поля на конденсаторе.

Фотоэлектрические свойства исследовались для наиболее типичных фотосенсибилизаторов, относящихся преимущественно к группе основных красителей.

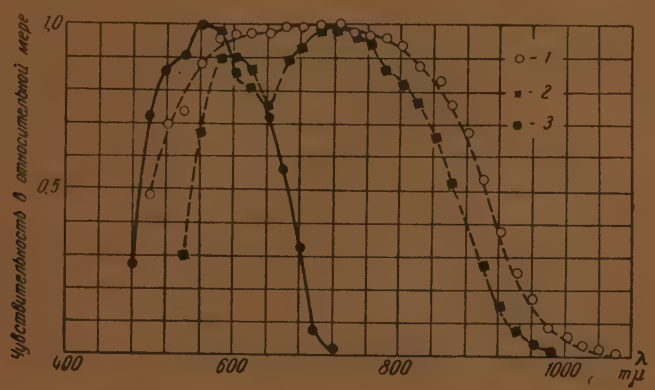


Рис. 5. Фотоэлектрическая чувствительность красителей сенсибилизаторов. *1* — тиатрикарбоцианин, *2* — трикарбоцианин, *3* — пинацианол

Для иллюстрации на рис. 5 приведено распределение фотоэлектрической чувствительности по спектру, отнесенное к одинаковым значениям падающей энергии, для трех сенсибилизаторов: пинацианола, трикарбоцианина (*в*) и тиатрикарбоцианина (*д*).

Аналогичная картина наблюдалась и для других сенсибилизаторов.

Фотоэлектрическая чувствительность была обнаружена нами для многих органических красителей, применяемых в качестве сенсибилизаторов.

Рис. 6 иллюстрирует характер распределения внутреннего фотоэффекта для восьми наиболее типичных сенсибилизаторов № 11, (*а*), (*г*), (*в*), (*д*) 810 (инфрахром), ортохром и пинацианол, любезно предоставленных Ю. Н. Гороховским. Фотоэлектрическая чувствительность этих сенсибилизаторов определялась в одинаковых условиях освещения. Толщины испытуемых образцов приблизительно были одинаковы (0,2 мм).

Следовательно, приведенные кривые позволяют судить не только о характере распределения фотоэлектрической чувствительности по спектру, но и об относительной величине этой чувствительности.

Далее, нами была поставлена задача о связи между спектром оптического поглощения этих красителей и спектром фотоэлектрической чувствительности.

Для органических красителей, обнаруживающих полупроводниковые свойства, как показано работами Щодро [2] и Вартаняна [5], наблюдается приблизительное совпадение спектров поглощения и фотопроводимости. Однако спектры поглощения в сильной степени зависят от состояния красителя [4].

Например, спектры поглощения многих красителей в твердом состоянии сдвинуты в длинноволновую область относительно спектров растворов этих красителей (родамин В, пинацианол и др.). В связи с этим следовало выяснить характер поглощения красителей сенсибилизаторов в твердом микрокристаллическом состоянии.

Определение спектров поглощения у микрокристаллических сред, обнаруживающих диффузное рассеяние света, задача не простая. Поэтому в первом приближении мы ограничились определением пропускания этих красителей для тонкого слоя микрокристаллов.

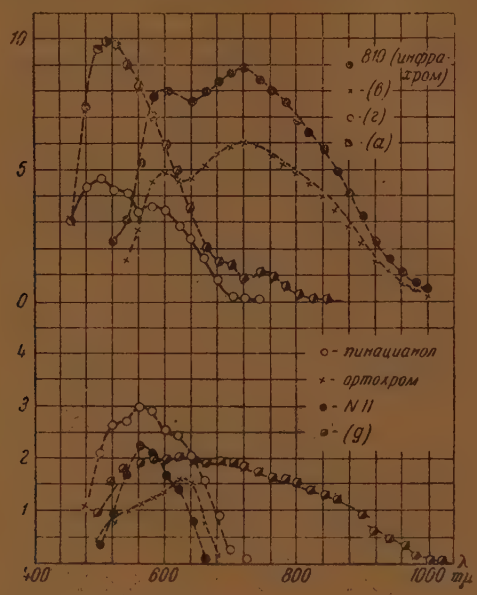


Рис. 6. Фотоэлектрическая чувствительность красителей-сенсибилизаторов

Получение таких слоев осуществлялось путем легкого втирания твердого порошка на прозрачную подложку (стекло, кварц). Затем, пропускание этих слоев красителей измерялось на фотоэлектрическом спектрофотометре Бекмана. Следует заметить, что полученные результаты могут быть использованы нами лишь для предварительного определения области поглощения твердого красителя.

На рис. 7 приведены спектры поглощения (в условных единицах) для сенсибилизаторов пинацианола и (д). На этом же рисунке для сравнения изображены спектры фотоэлектрической чувствительности (приведенные к одинаковому значению падающей энергии). Из сопоставления кривых внутреннего фотоэффекта сенсибилизаторов (микрокристаллы) со спектрами их поглощения следует, что кривые почти совпадают. При этом пинацианол в твердом порошкообразном состоянии, подобно тому как и в спиртовом растворе, осажденном на стекле обнаруживает три максимума поглощения при длинах волн 640—650, 570 и 520 mμ. Подобные три максимума наблюдаются и на кривой фотоэлектрической чувствительности пинацианола.

Из сравнения приведенных кривых с кривыми сенсибилизации фотографической эмульсии видно, что область фотоэлектрической чувствительности у этих красителей [пинацианола (в) и (д)] приближенно совпадает с полосами сенсибилизации.

Действительно, пинацианол, применяемый для повышения чувствительности фотографического слоя в желто-красной части спектра, обнаруживает фотоэлектрическую чувствительность приблизительно в той же области спектра, будучи в твердом кристаллическом состоянии.

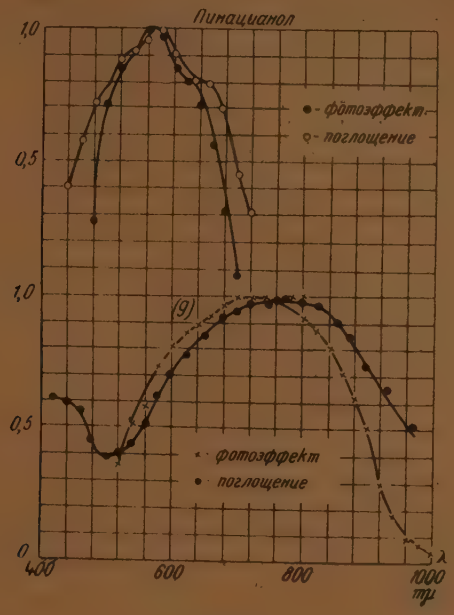


Рис. 7

Выражаю благодарность А. Н. Теренину за помощь в работе и ряд ценных советов и указаний.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что фотоэлектрическая чувствительность, обнаруживаемая методом конденсатора у различного вида полупроводников, тождественна первичному внутреннему фотоэффекту.

2. Показано, что поглощение световой энергии (в видимой части спектра) у органических красителей сенсибилизаторов в состоянии микрокристаллов сопровождается отщеплением электронов, т. е. внутренним фотоэффектом.

3. Определено распределение фотоэлектрической чувствительности по спектру для типичных красителей сенсибилизаторов.

4. Установлено, что область фотоэлектрической чувствительности этих красителей почти совпадает с областью полос поглощения в видимой части спектра.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступила
24. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Шодро, Известия Росс. Акад. Наук, 6, 727, 1919.
2. N. Zchodro, Journ. de chim. phys, 26, 59, 117, 1929.
3. A. Petrikaln, Zschr. phys. Chem., 10, 9, 1930.
4. А. Н. Теренин, «Фотохимия красителей», Изд. АН СССР, 1947.
5. А. Т. Вартанян, Журн. физ. хим., 20, 1065, 1946.
6. А. Т. Вартанян и А. Н. Теренин, Journ. of Phys. IV, 173, 1941.
7. L. Bergmann u. J. Hänsler, Zschr. f. Phys., 100, 50—75, 1936.
8. G. Barnard. The selenium cells, its properties and applications, London, 1930.
9. T. W. Case, Phys. Rev. 15, 289, 1920.
10. P. Geiger, Phys. Rev., 22, 461, 1923.
11. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ, 6, 737, 1936.
12. Eckart u. Schmidt, Zschr. f. Phys., 118, 199, 1942.

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА

Х. С. Багдасарьян

Фотополимеризация метилакрилата в жидкой фазе исследовалась тем же методом, что и фотополимеризация винилацетата [1] и метилметакрилата [2].

Очистка мономера в настоящей работе была улучшена. Мономер, предварительно освобожденный от воздуха вакуумной обработкой, освещался в кварцевой ампуле ртутной лампой. После образования некоторого количества полимера мономер переконденсировывался в стеклянную ампулу, а из последней переливался в дилатометр. Окончательная концентрация мономера определялась рефрактометрически. Все эти операции совершались в вакуумных условиях и в цельнопаянной аппаратуре. Освещение кварцевого дилатометра производилось светом ртутно-кварцевой лампы через хроматный светофильтр (0,0005 $\frac{м}{л}$ K_2CrO_4 толщина слоя 1,5 см). Химически активное излучение — 303—313 mμ — измерялось посредством уранил-щавелевого актинометра. Для этой же области было измерено поглощение метилакрилата*. Десятичный молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 0{,}00515$. Определялась также характеристическая вязкость полученного полимера.

Все опыты, изложенные в настоящей работе, проводились при малой глубине полимеризации (не больше 5%).

Полученные результаты

Фотополимеризация метилакрилата, освобожденного от воздуха вакуумной обработкой, но не подвергнутого предварительному освещению, протекает со значительным индукционным периодом, достигающим в отдельных случаях нескольких десятков минут. За это время мениск в капилляре дилатометра совершенно не перемещается. Предварительное освещение полностью устраняет индукционный период, и полимеризация начинается сразу после включения лампы.

При освещении чистой жидкости при 25° полимеризация протекает с постоянно нарастающей скоростью, а после прекращения освещения наблюдается значительная послесветовая полимеризация **, скорость которой постепенно убывает. Раствор метилакрилата (50%) в этилацетате (50%) полимеризуется с постоянной скоростью и обнаруживает значительно меньшую послесветовую полимеризацию. В более разведенных растворах послесветовая полимеризация незначительна. Послесветовая полимеризация в жидкой фазе и связанная с ней нестационарная кинетика были предметом исследований Шантаровича и Медведева [3] и в настоящей работе не изучались.

Фотополимеризация растворов метилакрилата не выше 50% крепости подчиняется тем же закономерностям, которые были раньше установлены для метилметакрилата.

В табл. 1 приведены данные по фотополимеризации метилакрилата в растворах этилацетата при 25 и 0°.

---

* Методика измерения поглощения будет описана в другом месте.

** Темновая полимеризация (до освещения) не наблюдается и при 50°.

Таблица 1

Фотополимеризация метилакрилата в этилацетате
$\lambda = 303—313$ mμ; объем сосуда $17{,}6 \cdot 10^{-3}$ л

M молярная доля	I $\frac{\text{эйнш.}}{\text{сек.}}$	V $\frac{\text{моль}}{\text{сек.}}$	φ	γ	$[\eta]$ $\frac{\text{л}}{\text{г}}$	$\overline{P}$
		25°				
0,055	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$	$43{,}5 \cdot 10^{-8}$	0,11	530	0,068	2800
0,10	3,2	88	0,19	720	0,09	4030
0,10	—	71	—	—	0,11	5200
0,105	3,3	75,5	0,16	570	—	—
0,145	3,45	150	0,26	885	—	—
0,22	0,77	128	0,38	2200	—	—
0,22	0,065	41	0,425	8550	—	—
0,235	3,15	294	0,42	1180	—	—
0,24	2,55	240	0,375	1040	0,19	10400
0,26	—	168	—	—	0,20	11000
0,27*	0,49	26	0,40	1230	—	
0,29	—	75	0,435	4100	—	—
0,33	1,80	325	0,515	1440	0,23	14000
0,49	0,85	375	0,715	2450	—	—
0,50	—	187	—	—	0,60	46000
0,50*	1,03	82	0,64	950	—	—
0,52	—	515	—	—	0,32	20700
0,525	0,071	105	0,69	7780	0,52	39300
0,54	0,16	159	0,68	5100	0,44	31400
		0°				
0,10	2,6	37	0,09	240	0,10	4860
0,24	4,9	142	0,16	320	0,20	11000
0,25	2,6	155	0,24	625	0,24	14800
0,50	0,62	165	0,375	1500	0,49	37000

* Объем сосуда $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ л.

Скорость полимеризации V пропорциональна квадратному корню из интенсивности света I_0. Величина $\frac{V}{\sqrt{I_0}}$ постоянна для данной концентрации мономера.* На рис. 1 представлена зависимость $\frac{V}{\sqrt{I_0}}$ от молярной доли мономера для температур 0 и 25°С.

Для более точного определения температурного коэффициента полимеризации раствор метилакрилата в этилацетате (молярная дробь метилакрилата 0,135) был последовательно подвергнут освещению при температурах 25 и 50°. Интенсивность света все время поддерживалась постоянной. Таким образом было найдено, что при увеличении температуры на 25° скорость полимеризации увеличивается в 1,77 раза. Это соответствует энергии активации $E_V = 4450$ кал.

Значения характеристической вязкости η, приведенные в графе 6 табл. 1, определялись путем экстраполяции к нулевой концентрации $\frac{\eta_{sp}}{C}$, где η_{sp} удельная вязкость полимера в растворе ацетона при 20°.

* Но зависит от объема сосуда (см. ниже).

выраженная в $\frac{л}{г}$. Средняя длина молекулярной цепи вычислялась из характеристической вязкости по формуле

$$[\eta] = k_{ср} \bar{P}^m. \quad (1)$$

Непосредственно определяемая для фракционированных полимеров константа k связана с константой $k_{ср}$ для полимолекулярной системы соотношением

$$k_{ср} = k_P \frac{\Gamma(3+m)}{2^{1+m}}, \quad (2)$$

справедливым при рекомбинационном обрыве [2]. Константы k_P и m, определенные нами из данных Штаудингера и Варта [4], имеют следующие значения: $k_P = 1{,}74 \cdot 10^{-4} \frac{л}{г}$ и $m = 0{,}78$.

Отсюда

$$k_{ср} = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \frac{л}{г}.$$

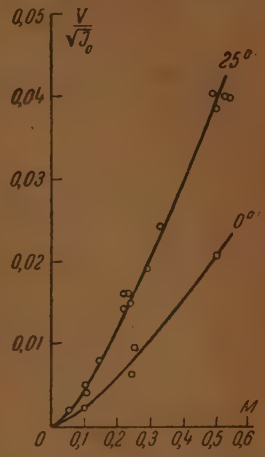


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от молярной доли метилакрилата

Для анализа кинетики фотополимеризации и определения квантового выхода было измерено поглощение метилакрилата и этилацетата в области 303—313 mμ. Было найдено, что в слое толщиной 4,7 см метилакрилат поглощает 46% падающего света, для этилацетата эта величина составляет 5%. В смесях метилакрилата и этилацетата поглощенное метилакрилатом число квантов I_{abs} вычислялось по формуле

$$I_{abs} = I_0 \frac{\varepsilon_{ма} M}{\varepsilon_{ма} M + \varepsilon_{эа}(1-M)} \left[1 - e^{-[\varepsilon_{ма} M - \varepsilon_{эа}(1-M)] l} \right], \quad (3)$$

где I_0 — падающее на реакционный сосуд число квантов в области 303—315 mμ, M и $1-M$ — молярные доли метилакрилата и этилацетата, $\varepsilon_{ма}$ и $\varepsilon_{эа}$ — коэффициенты поглощения метилакрилата и этилацетата для чистых жидкостей (в слое в 1 см), l — средняя длина светового пучка в реакционном сосуде (3 см). Так как M не больше 0,5, $\varepsilon_{ма} = 0{,}132$, $\varepsilon_{эа} = 0{,}012$, то показатель в равенстве (3) не превышает 0,216, и поэтому поглощенное количество света пропорционально падающему.

Обсуждение полученных результатов

Наблюдаемая скорость полимеризации для не слишком коротких реакционных цепей определяется выражением

$$V = k_1 n M w \quad (4)$$

где k_1 — удельная скорость реакции роста цепи, M — концентрация мономера, n — концентрация активных полимеров, равномерно распределенных в объеме w реакционного сосуда. В предыдущей работе [2] было показано, что активные полимеры в условиях наших опытов равномерно распределяются во всем объеме реакционного сосуда. Малая продолжительность жизни активных полимеров позволяет определить их концентрацию из равенства

$$3 I_{abs} = k_3 n^2 w. \quad (5)$$

где β — доля возбужденных светом молекул, дающая начало реакционным цепям, k_3 — удельная скорость рекомбинации полимерных радикалов. Отсюда получаем

$$V = \frac{k_4}{k_3^{1/2}} \beta^{1/2} M I_{abs}^{1/2} w^{1/2}. \tag{6}$$

Если в фотохимической реакции исчезновение активных центров происходит по квадратичному закону, то скорость такой реакции пропорциональна квадратному корню из произведения интенсивности света на объем реакционного сосуда (при условии равномерного распределения активных центров в объеме). Такие реакции характеризуются величиной $\varphi = \frac{V}{\sqrt{I_{abs} w}}$, которую можно назвать „квадратичным квантовым выходом". Эта величина не зависит ни от интенсивности света, ни от объема реакционного сосуда, так же как обычный квантовый выход не зависит от этих величин для реакций, в которых активные центры исчезают по первому порядку.

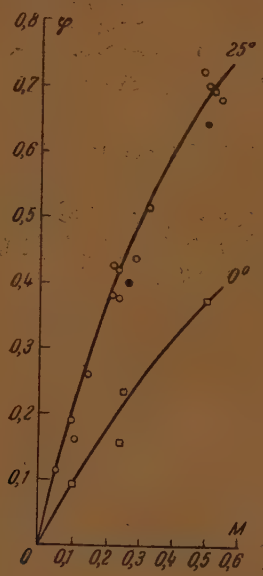


Рис. 2. Зависимость квадратичного квантового выхода от молярной доли метилакрилата. объем сосуда $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ л.

Введя в уравнение (6) квадратичный квантовый выход φ, получим:

$$\varphi = \frac{k_4}{k_3^{1/2}} \beta^{1/2} M. \tag{7}$$

На рис. 2 представлена зависимость от M.

Эта зависимость не является прямолинейной. Так же как и для метилметакрилата, квадратичный квантовый выход при увеличении концентрации мономера оказывается ниже, чем это следует из уравнения (7). Для объяснения наблюдаемого отклонения от прямолинейного хода следует привлечь те же соображения, которые были развиты в предыдущих работах этой серии. Коэффициент β следует представить в виде

$$\beta = \frac{k_2}{k_0 + k_1 M + k_2}, \tag{8}$$

где k_0 и k_1 соответственно означают удельные скорости спонтанной и резонансной (концентрационной) дезактивации первичного возбуждения молекул, k_3 — удельная скорость мономолекулярного превращения в химически активное состояние, имеющее природу радикала (или бирадикала). Этот процесс в соответствии со взглядами Теренина [5] следует рассматривать как переход в триплетное состояние. Именно в этом состоянии возбужденная молекула начинает реакционную цепь.

Комбинируя уравнения (7) и (8), получим

$$\left(\frac{M}{\varphi}\right)^2 = A + BM, \tag{9}$$

где

$$A = \frac{2k_3}{k_4^2}\left(1 + \frac{k_0}{k_2}\right) \text{ и } B = \frac{2k_3}{k_4^2}\frac{k_1}{k_2}.$$

На рис. 3 изображена зависимость $\left(\frac{M}{\varphi}\right)^2$ от M. Значения φ взяты из графика этой функции (рис. 2). Прямолинейная зависимость для $\left(\frac{M}{\varphi}\right)^2$ от M согласуется с принятым выражением для β. Из положения прямой можно найти значения констант: $A = 24{,}2$, $B = 75$ * (при 25°). Можно вычислить также, например из уравнения (7), относительные значения β для различных концентраций мономера. При этом получается, что при переходе от молярной дроби 0,05 к 0,5 величина β уменьшается в 2,35 раза.

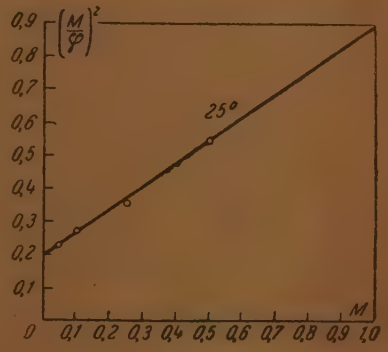


Рис. 3. Зависимость $\left(\frac{M}{\varphi}\right)^2$ от молярной доли метилакрилата

Дальнейшие сведения о механизме полимеризации метилакрилата можно получить, рассмотрев зависимость длины молекулярных цепей от различных факторов. Как видно из табл. 1, длина молекулярных цепей уменьшается при увеличении интенсивности света (для одной и той же концентрации мономера). Это указывает на то, что длина молекулярных цепей в основном определяется рекомбинацией полимерных радикалов. Более детальное рассмотрение показывает, что при высоких концентрациях мономера значительную роль играет также реакция передачи цепи через молекулы мономера. Таким образом, средняя длина молекулярных цепей определяется уравнением

$$\bar{P} = \frac{k_1 Mn}{k_3 n^2 + k_5 Mn}, \tag{11}$$

где k_5 — удельная скорость передачи цепи. Используя равенство (5), уравнение (11) можно представить в таком виде:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_3}{k_4^2}\frac{V}{M^2 w} + \frac{k_5}{k_4}. \tag{12}$$

* Численные значения кинетических констант даны в единицах моль, л, сек.

Прямолинейная зависимость $\frac{1}{\overline{P}}$ от $\frac{V}{M^2w}$ (см. рис. 4) служит подтверждением принятого механизма обрыва молекулярных цепей.

При изучении фотополимеризации метилметакрилата [2] нами было найдено, что при малых скоростях полимеризации и больших концентрациях мономера длина молекулярной цепи стремится к постоянной величине. Этот факт указывает, что и при полимеризации метилметакрилата происходит передача цепи через молекулы мономера. Из предельного значения $\overline{P}$ можно вычислить отношение $\frac{k_5}{k_4}$. Положение прямой на рис. 4 позволяет определить величины и $\left(\frac{k_3}{k_4^2}\right)_{25°}$ и $\left(\frac{k_5}{k_4}\right)_{25°}$. Зная величину $\frac{k_3}{k_4^2}$, можно в свою очередь вычислить с помощью констант A и B уравнения (10) абсолютное значение коэффициента β для различных концентраций мономера, а также величины $\frac{k_0}{k_2}$ и $\frac{k_1}{k_2}$. Все найденные таким образом величины приведены в табл. 3 наряду ссоответствующими значениями для метилметакрилата. Заметим, что β для различных концентраций можно определить, сопоставляя квантовый выход со средней длиной реакционной цепи $\overline{R}$, согласно формуле

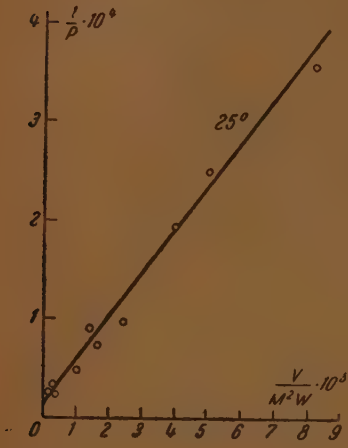


Рис. 4. Зависимость $\frac{1}{P}$ от $\frac{V}{M^2w}$.

$$\frac{\gamma}{\overline{R}} = \beta. \tag{13}$$

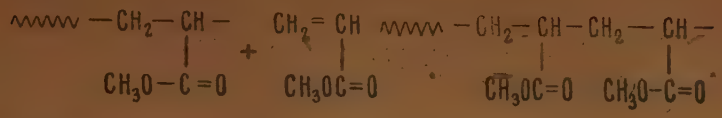
Среднюю длину реакционной цепи можно определить из средней длины молекулярной цепи. Принимая во внимание, что при чисто рекомбинационном обрыве $2\overline{R} = \overline{P}$ из уравнений (12) и (13) можно получить следующее выражение:

$$2\left(\frac{1}{\overline{P}} - \frac{k_5}{k_4}\right)\gamma = \beta. \tag{14}$$

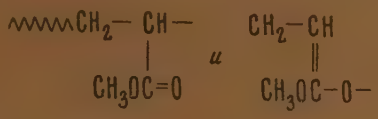
Вычисления, произведенные по этой формуле из данных для отдельных опытов, приводят к колеблющимся значениям β. Однако все они заключены в пределах от 0,36 для $M = 0{,}05$ до 0,13 для $M = 0{,}52$, т. е. изменяются в 2,75 раза. Вычисления, произведенные из чисто кинетических данных по формуле (8), приводят к таким же относительным значениям (2,35). Это совпадение не случайно, так как оно было обнаружено и для метилметакрилата, хотя абсолютные значения скоростей и длин молекулярных цепей для этих двух соединений отличаются друг от друга в 10—15 раз. Совпадение относительных значений β, полученных из столь различных измерений (кинетика и вискозиметрия)—серьезный довод в пользу изложенной здесь схемы механизма фотополимеризации.

Необходимо еще рассмотреть химизм реакций роста и обрыва цепи и передачи цепи через молекулы мономера.

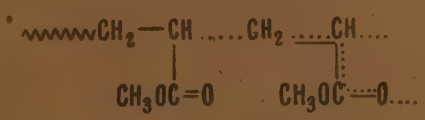
Реакция роста цепи протекает так:



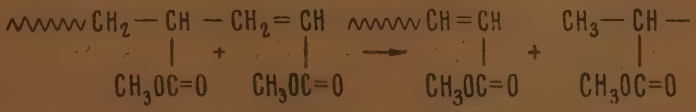
Полимерный радикал всегда имеет на конце группы CH (а не CH_2). Такое присоединение молекулы мономера связано с несколько бо́льшим тепловым эффектом, чем присоединение противоположным концом, благодаря резонансу структур



Для однотипных реакций повышение теплового эффекта всегда связано с понижением энергии активации [6]. Другим фактором, снижающим энергию активации при этом виде присоединения, является резонанс структур в переходном состоянии. Помимо резонанса указанных выше структур в переходном состоянии, возможны еще следующие структуры:



Обрыв реакционных цепей естественнее всего рассматривать как рекомбинацию полимерных радикалов. Реакция диспропорционирования также не противоречит найденному порядку реакции, но обладает довольно значительной энергией активации. Согласно измерениям Барнета и Мельвиля [7], энергия активации реакции обрыва близка к нулю, что говорит в пользу рекомбинационного механизма. Если $E_3 = 0$, то $E_V = E_4 = 4{,}5$ ккал. Для реакции передачи цепи через молекулы мономера вероятен следующий механизм:



Отношение удельных скоростей реакций передачи и роста цепи $\left(\frac{k_5}{k_4}\right)_{25°}$ равно $1{,}7 \cdot 10^{-5}$. Очевидно

$$\frac{\alpha_5 e^{-E_5/RT}}{\alpha_4 e^{-E_4/RT}} = 1{,}7 \cdot 10^{-5},$$

где α_5 и E_5 — стерический фактор и энергия активации для реакции передачи цепи, α_4 и E_4 — соответствующие величины для реакции роста. Полагая $\alpha_5 \simeq 1$, $\alpha_4 \simeq 10^{-4}$, получим: $E_5 - E_4 = 12{,}5$ ккал. Если $E_4 = 4{,}5$ ккал, то $E_5 = 17$ ккал.

* Зигзагообразная линия обозначает полимерную цепь.

Сопоставление с фотополимеризацией метилметакрилата

Интересно сравнить фотополимеризацию метилакрилата с фотополимеризацией метилметакрилата. В табл. 2 приведены данные, характеризующие фотополимеризацию этих веществ.

Таблица 2

Фотополимеризация метилакрилата и метилметакрилата *

	φ для 25° $M=0,5$	$\left(\frac{k_4}{k_3^{1/2}}\right)$	$E_4-\frac{1}{2}E_3$ ккал	$\left(\frac{k_4}{k_4}\right)_{25°}$	$\frac{k_0}{k_2}$	$\frac{k_1}{k_2}$	β	
							$M=0$	$M=1$
Метилакрилат	0,680	0,44	4,5	$1,7\cdot10^{-5}$	1,32	0,72	0,43 **	0,10 **
Метилметакрилат	0,087	0,043	5,2	$1,6\cdot10^{-4}$	0,40	0,35	0,71 **	0,22

* В табл. 2 значения констант для метилметакрилата несколько отличаются от ранее приведенных [2], так как вычислены из значения коэффициента поглощения $\varepsilon=0,0082$ вместо $\varepsilon=0,0116$, принятого в предыдущей работе.

** Экстраполированное значение.

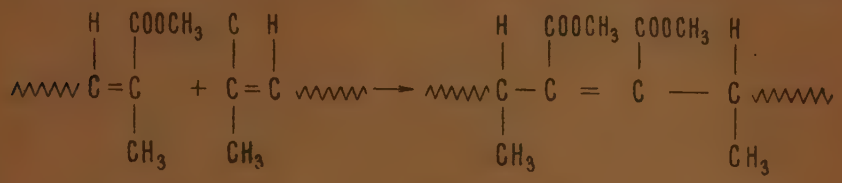
Квадратичный квантовый выход для метилакрилата в 8 раз больше, чем для метилметакрилата. Это различие обязано значениям констант k_4 и k_3, а не эффективности первичного процесса. Величина β для метилакрилата даже меньше, чем для метилметакрилата. Так как удельная скорость рекомбинации практически мало зависит от типа радикала, то k_3 можно считать одинаковым как для метилакрилата, так и для метилметакрилата. Тогда из третьего столбца табл. 2 следует, что k_4 для метилметакрилата в 10 раз меньше, чем для метилакрилата. Это различие лишь частично обязано увеличению энергии активации с (4,5 до 5,2 ккал). Таким образом, замещение в группе CH атома водорода на метильную группу приводит к увеличению энергии активации и к уменьшению стерического фактора для реакции роста. Написанная выше реакция роста цепи позволяет понять этот результат. Электроны метильной группы и группы CH_2 мономерной молекулы вызывают дополнительное отталкивание, которое увеличивает энергию активации. Это же обстоятельство приводит к уменьшению числа взаимных расположений реагирующих молекул, благоприятствующих реакции, что уменьшает энтропию переходного состояния, т. е. уменьшает стерический фактор.

Написанная выше реакция передачи цепи позволяет высказать предположение, что удельная скорость передачи цепи k_5 одинакова для метилакрилата и метилметакрилата, так как в этой реакции участвуют лишь группы CH_2. Из этого предположения следует, что $\left(\frac{k_5}{k_4}\right)$ для метилметакрилата должно быть в 10 раз больше чем для метилакрилата, что подтверждается опытом (см. табл. 2, столбец 5).

Наши исследования по фотополимеризации метилакрилата и метилметакрилата в жидком состоянии интересно сопоставить с опытами Мельвиля [8] по фотополимеризации паров этих же соединений. Мельвиль обнаружил, что полученные им фотополимеры метилметакрилата и хлоропрена длительное время (несколько дней) сохраняют свою активность. Фотополимеризация паров метилакрилата приводит к образованию активных полимеров с малой продолжительностью жизни. Интересно, что при возбуждении полимеризации паров метилметакрилата фото-

химически образованными атомами водорода также возникают активные полимеры с малой продолжительностью жизни.

Для объяснения этих результатов Мельвилем было высказано мнение, что при непосредственном фотовозбуждении мономерных молекул активные полимеры представляют молекулы с „возбужденной двойной связью". Такие молекулы обладают сравнительно малой активностью. Их дезактивация происходит в результате бимолекулярной реакции, связанной с миграцией атома водорода или группы CH_3. Например,



Так как миграция группы CH_3 может совершаться лишь с большим трудом, то это объясняет, по мнению Мельвиля, большую продолжительность жизни активного полиметилметакрилата, тогда как легкая миграция атома водорода приводит к малой продолжительности жизни для активного полиметилакрилата.

При возбуждении полимеризации атомами водорода активные полимеры имеют природу радикалов. Полимерные радикалы быстро растут и легко рекомбинируют. Таковы представления Мельвиля о механизме фотополимеризации, которые впоследствии были им распространены и на другие виниловые соединения (хлоропрен (19), винилацетат (10), винилметилкетон (10)). Вся концепция Мельвиля представляется весьма искусственной. Она не согласуется со всей совокупностью опытных фактов о процессе полимеризации и, в частности, с результатами наших работ.

Для понимания опытов Мельвиля существенно то, что длительно живущие активные полимеры, вызывающие послесветовую полимеризацию, возникают лишь в тех случаях, когда происходит образование на стенках сосуда плотной высокополимерной пленки, как это имеет место, например, при освещении паров метилметакрилата. Как было показано в работах Медведева и сотрудников [11, 12, 13, 3], полимеры с длительной активностью образуются при различных способах инициирования и, в частности, при перекисном инициировании [12, 13], когда активные полимеры несомненно являются радикалами. Причины длительной активности полимерной массы были рассмотрены в работах Медведева, Корицкой и Алексеевой [13] и Шанторовича и Медведева [3].

При инициировании полимеризации метилметакрилата атомами водорода активная пленка не образуется и послесветовая полимеризация быстро прекращается. Эти факты необходимо сопоставить с кинетикой световой полимеризации. При непосредственном фотовозбуждении паров метилметакрилата световая полимеризация так мала, что не может быть измерена. При инициировании полимеризации атомами водорода световая полимеризация очень велика. Это различие несомненно связано с разной эффективностью первичного процесса образования активных центров. В первом случае возникновение радикалов (или бирадикалов) из первично-возбужденных светом молекул происходит с малой эффективностью (на это есть указание у Мельвиля). Полимеризация протекает при очень малой концентрации радикалов; скорость полимеризации мала, но зато образуются высокополимерные молекулы. Накапливаясь на стенках сосуда, они постепенно образуют пленку, в которой внедрены и высокополимерные радикалы. В этих условиях их рекомбинация крайне затруднена, что приводит к дли-

тельной активности полимерной пленки. При полимеризации, идущей через атомы водорода, эффективность образования первичных радикалов, повидимому, очень велика. Высокая концентрация радикалов приводит к большой скорости полимеризации и к образованию низкомолекулярных продуктов. Активная пленка в этих условиях не возникает.

Для понимания различного поведения акрилата и метакрилата в условиях опытов Мельвиля также необходимо исходить из установленного самим Мельвилем факта весьма различной эффективности первичного процесса (процесса инициирования цепей) для этих двух соединений. Для метилакрилата квантовый выход инициирования $\beta = 0{,}33$, что практически совпадает с найденной нами величиной для разведенного раствора, тогда как для метилметакрилата из данных Мельвиля следует, что β не превосходит нескольких сотых, а возможно — даже значительно меньше. Таким образом, фотополимеризация метилакрилата, в отличие от метилметакрилата, протекала при высокой концентрации активных полимеров. Далее, необходимо принять во внимание, что в условиях опытов Мельвиля поглощение света и инициирование происходило в газовой фазе, тогда как рост и обрыв цепей протекал в полимерной пленке или в капельках тумана. Поэтому рост цепей лимитировался растворением и диффузией мономера в полимере, что и является причиной отрицательных температурных коэффициентов, найденных Мельвилем, в отличие от положительных температурных коэффициентов, установленных в наших работах. Высокая концентрация первичных радикалов и низкая концентрация мономера в опытах Мельвиля были причиной образования низкомолекулярных полимерных радикалов, которые легко рекомбинируют и не дают длительной послесветовой полимеризации.

Интересно, что при полимеризации в жидкой фазе метилакрилат обнаруживает значительно большую склонность к послесветовой полимеризации, чем метилметакрилат. При полимеризации в газовой фазе по указанным выше причинам имеет место обратное соотношение. Таким образом, нет никаких экспериментальных оснований для утверждения о существовании активных полимеров с „возбужденной двойной связью" и с теми свойствами, которые им приписывает Мельвиль. Представление о возбужденном состоянии длительностью в несколько дней противоречит и современной теории этого вопроса.

Необходимо еще остановиться на имеющихся в нашем распоряжении данных об эффективности процесса образования первичных радикалов в различных условиях. Мельвиль нашел для метилакрилата при давлении 56 мм $\beta = 0{,}33$, следовательно, 67% возбужденных светом молекул дезактивируются, т. е. электронная энергия в этих молекулах переходит в колебательную энергию ядер. Так как при этом давлении время между соударениями мелекул (10^{-7} сек) превосходит нормальное время возбужденного состояния (10^{-8} сек), то дезактивация, а также переход в триплетное состояние происходит без участия соударения молекул.

В разведенном растворе для метилакрилата $\beta = 0{,}43$ (см. табл. 2). Так как в этих условиях соударения совершаются через 10^{-13} сек, то, очевидно, относительная вероятность дезактивации и перехода в триплетное состояние практически не изменяется в результате молекулярных столкновений. Иначе ведет себя метилметакрилат. В газовой фазе β значительно меньше, чем для метилакрилата, тогда как в разведенном растворе $\beta = 0{,}7$. Таким образом, для метилметакрилата молекулярные столкновения благоприятствуют переходу в триплетное состояние.

Автор выражает благодарность проф. С. С. Медведеву за неизменный интерес к настоящей работе.

Выводы

Фотополимеризация метилакрилата в растворе этилацетата пропорциональна квадратному корню из интенсивности света. При увеличении температуры на 25° скорость фотополимеризации увеличивается в 1,77 раза. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера указывает на эффект концентрационной дезактивации первично возбужденных молекул. Благодаря этому эффекту выход первичных радикалов (бирадикалов), начинающих цепи, понижается с 0,4 для разведенного раствора до 0,10 (экстраполяция) для чистой жидкости. Средняя длина молекулярной цепи в основном определяется рекомбинацией полимерных радикалов, но при высоких концентрациях мономера и малых интенсивностях света существенное значение имеет также передача цепи через молекулы мономера. Сопоставление фотополимеризации метилакрилата и метилметакрилата приводит к выводу, что при переходе от акрилата к метакрилату происходит уменьшение удельной скорости роста цепи в 10 раз, частично за счет увеличения энергии активации, частично за счет уменьшения стерического фактора. Выход первичных радикалов для метакрилата вдвое больше, чем для акрилата. Подвергнуто критике представление Мельвиля об активных полимерах с возбужденной двойной связью, и дано новое истолкование результатам его опытов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория полимеризационных процессов,
Москва

Поступила
28. I. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **18** 294, 1944.
2. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **20**, 1415, 1946.
3. Шанторович и Медведев, Журн. физ. хим., **21**, 1163, 1947.
4. Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem., **155**, 261, 1940.
5. Теренин, Журн. физ. хим., **18**, 1, 1944.
6. Evans a. Polanyi, Trans. Far. Soc., **34**, 11, 1938.
7. Burnett a. Melville, Nature, **156**, 661, 1945.
8. Melville, Proc. Roy. Soc., **163**, 511, 1937; **167**, 99, 1938.
9. Bolland a. Melville, Proc. Rubber Technology Conference, 239, 1931.
10. Melville, Chem. a. Ind., **59**, 267, 1940.
11. Абкин и Медведев, Trans. Far. Soc., **286**, 1936; Журн. физ. хим., **13**, 705, 1939.
12. Медведев, Чиликина и Клименков, Журн. физ. хим., **13**, 1191, 1939.
13. Медведев, Корицкая и Алексеева, Журн. физ. хим., **17**, 391, 1943.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЫ И РАЗМЕРОВ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА ВТОРОЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ

В. В. Воеводский и В. Л. Тальрозе

Несмотря на то, что реакция окисления водорода представляет собой наиболее изученный химический процесс, протекающий через разветвленные цепи, она продолжает привлекать внимание исследователей. Причиной этого является модельный характер, который эта реакция приобретает по отношению ко всем остальным разветвленным цепным процессам (например, процессов окисления органических соединений в газовой фазе). Поэтому ее механизм необходимо знать во всех деталях. Общепринятый механизм окисления водорода состоит из следующих элементарных процессов:

$$H_2 + O_2 \overset{k_0}{=} 2OH \quad \text{или} \quad H_2 + M = 2H + M, \tag{0}$$

$$OH + H_2 \overset{k_1}{=} H_2O + H, \tag{I}$$

$$H + O_2 \overset{k_2}{=} OH + O, \tag{II}$$

$$O + H_2 \overset{k_3}{=} OH + H, \tag{III}$$

$$H \overset{k_4}{\rightarrow} (H)_{\text{адс}}, \tag{IV}$$

$$OH \overset{k_5}{\rightarrow} (OH)_{\text{адс}}, \tag{V}$$

$$H + O_2 + M \overset{k_6}{=} HO_2 + M, \tag{VI}$$

$$HO_2 \overset{k_7}{=} (HO_2)_{\text{адс}}, \tag{VII}$$

$$HO_2 + H_2 \overset{k_8}{=} H_2O_2 + H \quad \text{или} \quad H_2O + OH. \tag{VIII}$$

Константа скорости реакции (VI), k_6, может быть представлена в виде суммы:

$$k_6 = \sum_i k_{6i} f_i \tag{1}$$

где i — индекс, определяющий молекулу, служащую третьим телом, а f_i — доля молекул i в смеси.

Одним из невыясненных является вопрос о роли, которую в этом механизме играет вода. Если эта роль ограничивается лишь участием ее молекулы в качестве одного из возможных третьих тел в реакции обрыва цепи (VI), то в этом случае константа $k_{6\,H_2O}$, вычисленная из экспериментальных данных, не должна изменяться с температурой. Об этом говорят как общие теоретические соображения о слабой температурной зависимости скорости тримолекулярных реакций, так и известный экспериментальный материал

относительно способности молекул воды воспринимать энергию возбужденных молекул при столкновении с ними [1].

Однако сравнение данных различных авторов указывает на значительный рост $k_{6_{H_2O}}$ с температурой (табл. 1).*

Таблица 1

Авторы	$k_{6_{H_2O}} = k_{6_{H_2O}} / k_{6_{H_2}}$		
Налбандян [2]	5,5 450		
Льюис и Эльбе [3]	10,4 480	14,3 530	14,6 570
Вильбурн и Хиншельвуд [4]	8.25 580	8.1 553	11.0 550
Вычисленная по формуле Толмэна [5]		0.6—0.9	

С другой стороны, для объяснения резко выраженного автокаталитического характера медленного окисления водорода в чистых сосудах, изученного Чирковым [6], и периодов индукции взрыва на третьем цепном пределе воспламенения гремучей смеси (Ольденберг и Соммерс [7]). Одним из авторов [8] была предложена реакция

$$HO_2 + H_2O \overset{k_9}{=} H_2O_2 + OH \qquad (IX)$$

Рассчитанное им отношение констант k^9/k_8 совпало со значением, вычисленным позднее по данным Вильбурна и Хиншельвуда [4], [9].

Вопрос о существовании подобных элементарных процессов, в которых молекула воды подвергалась бы непосредственному химическому воздействию со стороны активных центров, имеет, как нам кажется, общее значение.

Задачей настоящей работы являлось определение константы $k_{6_{H_2O}}$ и зависимости ее от температуры. В ходе работы оказалось возможным также осуществить вычисления, относящиеся к скоростям реакций (VII) и (VIII).

Определение второго предела воспламенения

$k^*_{6_{H_2O}}$ измерялась по изменению положения второго предела воспламенения гремучей смеси под влиянием добавок воды. Давление на втором пределе p_2, если не учитывать реакций (VIII) и (IX), выражается формулой:

* Цифры, стоящие правее и ниже значений констант, указывают температуру (°C), при которой производились измерения. Данные, взятые в рамку, относятся к чистым кварцевым сосудам, остальные данные относятся к сосудам, покрытым KCl

$$p_2 = \frac{2k_2}{k_6}. \qquad (2)$$

Из формул (1) и (2) получим выражение для $k^*_{6_{H_2O}}$:

$$k^*_{6_{H_2O}} = \frac{1}{f_{H_2O}}\left(\frac{p_2}{p_{2_{H_2O}}} + f_{H_2O} - 1\right)(f_{H_2} + f_{O_2}\cdot k^*_{6_{O_2}}), \qquad (3)$$

где $p_{2_{H_2O}}$ — давление на втором пределе в присутствии добавки воды, f_{H_2O} — ее парциальная доля.

Основные ошибки в измерении второго предела связаны с тем, что если не приняты соответствующие меры предосторожности, то значения давления на втором пределе оказываются заниженными вследствие влияния воды, образовавшейся в реакционном сосуде во время манипуляций, предшествующих воспламенению. Поэтому обычно стараются последние

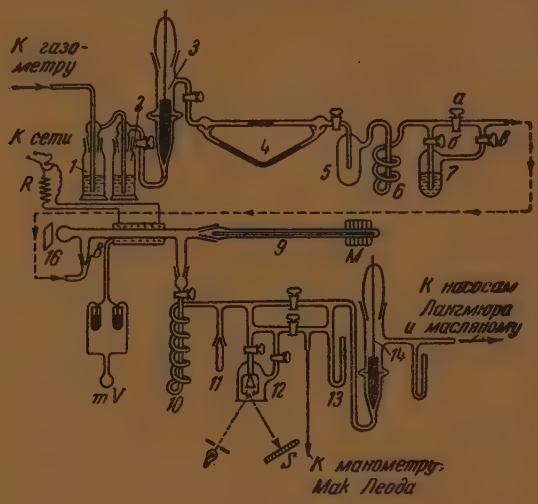


Рис. 1

производить возможно быстрее. Нами была применена динамическая методика, исключавшая возможность понижения предела вследствие образования воды, с которым, видимо, связана, например, невоспроизводимость опытов Эльбе и Льюиса [3] по определению положения второго предела в необработанных сосудах (эти авторы работали с неподвижной смесью).

На рис. 1 изображена схема установки. Смесь водорода и кислорода из газометра проходила через склянки Дрекселя *1*, *2*, наполненные концентрированными растворами щелочи *1* и серной кислоты *2*, и ловушки *5*, *6*, охлаждаемые жидким воздухом. Ловушка *10*, в которую попадала частично прореагировавшая смесь, также охлаждалась жидким воздухом. Скорость струи и давление в системе регулировались вентилями *3*, *14*. Измерение давления в струе производилось ртутным манометром *13*. Скорость струи определялась по расходу газа в газометре, за постоянством ее следили по наклонному ртутному реометру *4*.

Реакционный сосуд *8* представлял собой пирексовую трубку диаметром 0,8 см, на которую была надета электрическая печь длиной 7 см. Температура в печи измерялась градуированной обычным образом термопарой железо-константан.

Определение второго предела осуществлялось следующим образом. После того как в струе устанавливалось постоянное давление, начинали медленно нагревать печь.

регистрируя температуру воспламенения. Воспламенение замечали либо непосредственно по вспышке, наблюдаемой с помощью зеркала *1*, помещенного под углом к оси реакционного сосуда, либо (при тех давлениях, когда вспышку не было видно) по скачку светового зайчика от зеркала мембранного манометра *12*.

Смесь, содержавшая 20% H_2, уже при $p = 140$ мм Hg вызывала столь сильный выброс пламени в коммуникации, что дальнейшее повышение давления оказалось невозможным.

Измерения были хорошо воспроизводимыми и в применявшемся интервале скоростей струи от последних не зависели. Результаты опытов приведены в табл. 2 и представлены кривыми на рис. 2, 3, 4.

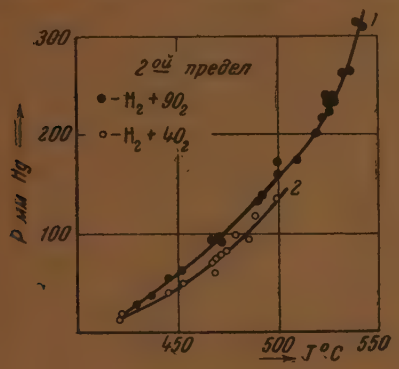


Рис. 2

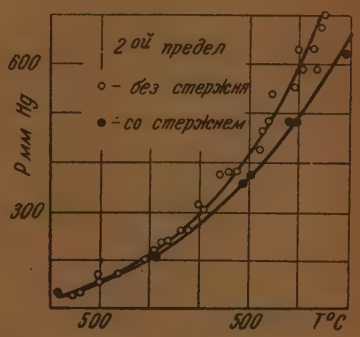


Рис. 3

Температурная зависимость предела представлена логарифмической анаморфозой на рис. 4 и отвечает при не слишком высоких p и T энергии активации, равной 18 500±1000 кал/моль, что совпадает со значением энергии активации реакции $H + O_2 = OH + O$, вычисленным Н. Н. Семеновым [10] по данным А. А. Ковальского о кинетике окисления водорода внутри полуострова воспламенения, а также одним из нас [12] по данным различных авторов о положении мыса полуострова воспламенения. Такое же значение для E_{H+O_2} получено недавно А. Б. Налбандяном и С. М. Шубиной [16].

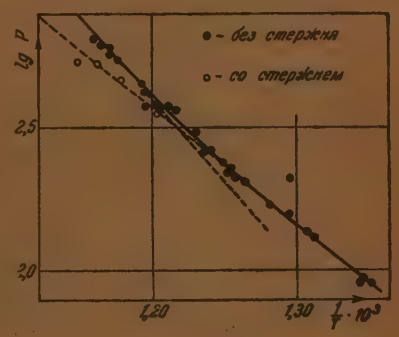


Рис. 4

При температуре 540—560° С (и соответственно, $p = 300—350$ мм Hg) логарифмическая анаморфоза второго предела претерпевает изгиб, и ее верхняя ветвь соответствует энергии активации ≈36 000 кал/моль. Этот перелом, наблюдавшийся и другими авторами, связан, повидимому, с изменением механизма реакции при более высоких температурах и давлениях.

Опыты с добавками воды

Введение в струю добавок воды производилось следующим образом. Смесь, очищенная и высушенная, как это описано выше, пропускалась при закрытом кране *а* и открытых кранах *б* и *в* через систему из трех ловушек (на рис. 1 показана одна из них 7), наполненных водой, парами которой обогащались пробулькивающие пузырьки газа. Все три ловушки были погружены в большой сосуд Дьюара, служивший термостатом

Таблица 2

Второй предел воспламенения (диаметр сосуда равен 0,8 см)

№ опыта	Состав смеси	Температура в °С	Давление в мм Hg	Скорость струи в см/сек	Примечания	№ опыта	Состав смеси	Температура в °С	Давление в мм Hg	Скорость струи в см/сек	Примечания
25		429	25,5	107		32		578	555,0	8	
26		429	26,5	103		37		580	579,0	17	
24		453	61,5	42		36		581	587,0	17	
23		453	62,5	42		108	$H_2 + 9O_2$	581	630,0	14	
22		472	91,0	57		38		585	632,0	22	
21		472	92,0	56		39		585	632,0	22	
65		467	92,0	41		40		589	675,5	11	
63		470	94,0	46		41		590	702,0	14	
	$H_2 + 9O_2$										В реактор введен стержень из пирокса (d = 3 мм)
11		490	134,0	44		181		484	135,0		
10		492	138,0	43		182		523	210,0		
13		500	158,5	50		170		558	362,5		
12		500	160,0	50		175	$H_2 + 9O_2$	560	371,0	9—40	
128		500	172,0	46		171		576	487,0		
14		508	173,5	42		172		577	487,0		
15		508	174,0	42		177		588	590,0		
16		519	204,0	35		178		590	628,0		
156		523	217,0	13		52		420	14,0		
88		525	234,0	20		51		421	17,0		
87		525	238,0	20		53		445	40,0		
154		526	222,0	12		54		437	35,5		
18		526	238,5	20		56		445	54,0		
17		528	239,5	13		55		452	50,0		
153		529	236,0	12		57		467	71,0	37	
20		534	264,0	19		58		469	74,0	63	
19		536	264,5	19		42	$H_2 + 4O_2$	469	58,0		
28		540	313,5	24		59		471	78,0		
27		542	310,0	24		62		474	84,0		
125		549	376,0	11		61		479	98,0		
123—4		552	381,0	11		45		484	97,0		
91		555	382,0	9		44		485	95,0		
29	$H_2 + 9O_2$	565	431,5	15		60		489	118,0		
35		566	463,0	13		46		499	136,0		
35—a		568	485,0	12		47		500	134,0		
33		577	554,0	8							

и наполнявшийся в зависимости от того, какую упругость пара воды в ловушках требовалось создать водой при соответствующей температуре. Температура воды в термостате измерялась ртутным термометром с точностью до 0,025° С.

Парциальное давление воды в струе измерялось с помощью контрольных опытов, проводившихся до и после измерения второго предела. Эти опыты состояли в достаточно долгом пропускании струи, обогащенной парами воды, при том же давлении и с той же скоростью, что и во время основного опыта, но через реактор, находившийся при температуре, при которой реакция практически не идет.

Вода, вымороженная в спиральной ловушке *10*, перегонялась в вакууме в охлаждавшуюся жидким воздухом пробирку *11*. Полнота вымораживания воды в пробирке *11* контролировалась по мембранному манометру *12* и манометру Мак Леода. Зная вес вымороженной воды, объем прошедшего газа и давление в струе, можно определить парциальное давление воды в струе. Взвешивание вымороженной воды производилось с точностью до 0,0005 г, что составляет 0,5—1,0% от общего веса воды.

Результаты измерений приведены в табл. 3. Значения ($k^*_{6_{H_2O}}$), имеющиеся в седьмом столбце таблицы, вычислены по формуле (3). $k^*_{6_{H_2O}}$, вычисленная таким образом, при высоких температурах возрастает. Есть основания считать, что это увеличение только кажущееся. Как уже отмечалось, температурная зависимость второго предела для чистой смеси претерпевает перелом. Мы связали это с тем, что при высоких температурах начинает становиться заметным процесс (VIII), который при выводе фор-

Таблица 3

Влияние добавок воды на второй предел воспламенения смеси $H_2 + 9O_2$

№ опыта	T °C	H_2O %	P_2'	P_2''	P_2'''	$(k^*_{6_{H_2O}})$	$k^*_{6_{H_2O}}$ *	Скорость струи см/сек
82— 84	496	5,5	148	148	88	5,5	5,5	24,0
129—130	518	2,3	206	206	172	4,0	4,0	3,0
85— 86	538	6,6	292	269	187	4,0	3,8	20,0
143—144	547	4,9	344	317	210	5,8	5,4	4,7
89— 90	551	5,3	370	336	234	5,0	4,6	14,0
126—127	574	3,4	540	467	380	5,6	4,9	7,9
146	574	3,5	540	467	369	5,9	5,3	4,0
141—142	581	2,9	605	512	430	6,3	5,3	3,1
92— 93	585	4,4	650	530	364	8,3	6,0	8,4

Среднее значение $k^*_{6_{H_2O}} = 5,0$

* $(k^*_{6_{H_2O}})$ вычислена по формуле (3), $k^*_{6_{H_2O}}$ — по формуле (8). Давление всюду дано в мм Hg.

мулы (3) в расчет не принимался. Конкуренция между реакцией гибели радикала HO_2 на стенке (VII) и реакцией продолжения цепи (VIII) должна приводить к тому, что положение второго предела будет зависеть от диаметра сосуда в той области давлений и температур, где процесс (VIII) начинает играть заметную роль.

Для проверки этого предположения нами были предприняты опыты с изменением размеров сосуда.

Влияние размера сосуда на нижний предел воспламенения хорошо известно и экспериментально изучено (см., например, работу Н. Н. Семеновой [13]). Теоретическая интерпретация этого явления, заключающаяся в том, что в сосудах меньшего диаметра активному центру (H или OH) требуется меньше времени для достижения стенки и поэтому реакция гетерогенного обрыва цепей ускоряется, дана в работах Касселя и Сторча [14], Семенова [15] и Воеводского [12].

Влияние размеров сосуда на второй предел, являющееся эффектом второго порядка, изучено в меньшей степени, главным образом, Эльбе и Льюисом [3]. Предел для смеси $2H_2+O_2$, измеренный ими в сосудах, покрытых KCl, оказался в случае сосуда с $d=3,9$ см лежащим несколько ниже, чем в сосуде с $d=7,4$ см.

Эльбе и Льюис интерпретируют свои данные, вводя в механизм ряд новых элементарных реакций с участием H_2O_2. Совпадение получаемых ими теоретических кривых второго предела с экспериментальными недостаточно хорошее.

В 1943 г. Ольденберг и Моррис [17] опубликовали предварительное сообщение о результатах определения второго предела в сферических сосудах различных размеров (один сосуд объемом 4 л, а другой — $^1/_5$ л). Результаты, полученные ими, связаны, повидимому, с недоразумением. Для сосудов, покрытых KCl, они наблюдали только что выходящее за пределы ошибок опыта понижение предела в случае малого сосуда по сравнению с большим. Для чистых сосудов они получили обратный эффект (по абсолютной величине подобный первому).

Для того чтобы избежать образования воды за время предшествующих воспламенению манипуляций, авторы проводили опыты при низких температурах. Однако при этом они попали непосредственно в область мыса полуострова воспламенения. Так, например, две из пяти их эксперимен-

тальных точек для сосуда объемом 4 л, покрытого KCl, лежат при температурах 450° С и 415° С, в то время как положение мыса полуострова, определенное Эльбе и Льюисом для сферического сосуда объемом 0,2 л, соответствует 425—430° С. В этой области изменение диаметра сосуда и обрывающей способности стенок сильно сказывается из-за близости нижнего предела воспламенения, что обусловлено обычными для последнего причинами. С этой точки зрения эффект, наблюденный Ольденбергом и Моррисом для сосудов, покрытых KCl, тривиален. Данные же для чистых сосудов легко могли быть вызваны небольшой разницей в состоянии поверхности большого и малого сосудов.

О близости экспериментальных точек авторов к мысу полуострова говорит также и тот факт, что температурный ход второго измеренного предела отвечает энергии активации большей, чем 30 000 кал/моль.

Методика опытов с введением стержня

Для изменения размеров сосуда мы воспользовались пирексовым стержнем,* вводившимся в реакционный сосуд по трубке *9* (рис. 1) с помощью электромагнита (в конец стержня, противоположный реакционному сосуду, был впаян железный сердечник).

Результаты опытов по определению второго предела в сосуде со стержнем приведены в табл. 2 и представлены графиками на рис. 3 и 4.

Аррениусовская прямая теперь нигде не претерпевает изломов. Угол ее с осью $\frac{1}{T}$ отвечает энергии активации, равной 18 500 кал/моль. Кривая второго предела для сосуда со стержнем лежит при высоких температурах ниже, чем для сосуда без стержня. Это легко объяснить тем, что в сосуде меньшего размера транспорт радикала HO_2 к стенке облегчается. Вероятность продолжения цепи реакцией (VIII) настолько уменьшается, что для расчета p_2 в случае столь малых размеров сосуда можно этой реакцией пренебречь.

В случае сосуда с $d = 0{,}8$ см уже при температуре 530—540°С нельзя удовлетворяться для определения второго предела формулой (2) (для смеси состава $H_2 + 9O_2$), поскольку при выводе этой формулы реакция (VIII) не учитывалась.

Тем самым, по крайней мере для тех условий, в которых осуществлялись описываемые опыты, решается вопрос об области давлений и температур, в которой реакция $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ (или $H_2O + OH$) еще не играет заметной роли.

Вычисление константы k_8 и вероятности гибели радикала HO_2 на пирексе

Условие воспламенения на втором пределе с учетом реакции (8) запишется уравнением

$$\left(1 + \frac{a_7}{a_8}\right)\left(\frac{2\,a_2}{a_6} - 1\right) + 1 = 0, \qquad (4)$$

где a_i — скорость реакции i, деленная на концентрацию участвующего в реакции активного центра.

* Диаметр стержня $d = 3$ мм, таким образом, расстояние между противоположными стенками сосуда вследствие введения стержня уменьшается до 2,5 мм.

Дальнейший расчет может производиться по двум путям, смотря по тому, идет ли реакция гибели HO_2 на стенке (VII) в диффузионной или в кинетической области. Проделав выкладки для обоих случаев, мы сможем потом, проанализировав экспериментальные данные, остановиться на конечном результате, получаемом в одном из этих случаев.

Из условия (2) следует, что $\frac{2a_2}{a_6} = \frac{p_ф}{p}$, где $p_ф$ — давление, вычисляемое по формуле (2).

$$\frac{a_7}{a_8} = \begin{cases} \frac{k'_7}{k_8 p f_{H_2} d} & \text{— для кинетической области,} \\ \frac{k''_7}{k_8 p^2 f_{H_2} d^2} & \text{— для диффузионной области.} \end{cases}$$

Здесь $k'_7 = \varepsilon_{HO_2} \cdot v \frac{см}{сек}$ (ε_{HO_2} — вероятность рекомбинации HO_2 на стенке, v — средняя тепловая скорость движения HO_2).

Согласно Н. Н. Семенову [15]

$$k''_7 = \begin{cases} 23{,}2\ D_{HO_2}\ см^2\ мм\ Hg/сек & \text{— для цилиндрического сосуда.} \\ 39\ D_{HO_2}\ см^2\ мм\ Hg/сек & \text{— для сферического сосуда,} \end{cases}$$

где D_{HO_2} — коэффициент диффузии свободного радикала HO_2 при $p = 1$ мм Hg — величина, не зависящая от давления и мало зависящая от температуры.

Обозначив $\frac{k'_7}{k_8} = \beta'$, а $\frac{k''_7}{k_8} = \beta''$, из (4) получим:

$$\text{для кинетической области } p_2 = \frac{p_ф}{1 - p_ф \frac{d \cdot f_{H_2}}{\beta'}}, \tag{5}$$

$$\text{для диффузионной области } p_2^2 - \frac{\beta'' p_2}{p_ф f_{H_2} d^2} + \frac{\beta''}{f_{H_2} \cdot d^2} = 0, \tag{5'}$$

Анализ формул (5) и (5′) показывает, что давление на втором пределе должно расти с увеличением диаметра сосуда и парциального давления H_2 в смеси и падать с ростом β' и β''.

Из сравнения значения p_2 для сосуда без стержня и для сосуда со стержнем можно найти β' и β''. Поскольку в случае сосуда со стержнем логарифмическая анаморфоза температурной зависимости второго предела сохраняет аррениусовский ход на всем рассматриваемом интервале температур, мы вправе предположить, что кривая второго предела для сосуда со стержнем достаточно хорошо описывается уравнением (2).

Итак, для сосуда со стержнем $p_2 = p_ф$.

Решим уравнения (5) и (5′) относительно β' и β'' и прологарифмируем полученные выражения:

$$\lg \beta' = \lg \frac{p_2 p_ф}{p_2 - p_ф} + \lg (f_{H_2} \cdot d). \tag{6}$$

$$\lg \beta'' = \lg \frac{p_2^2 p_ф}{p_2 - p_ф} + \lg (f_{H_2} \cdot d^2). \tag{6'}$$

β' есть отношение двух функций, экспоненциально зависящих от температуры (ε_{HO_2} и k_8); β'' — отношение величины, от температуры практически не зависящей, к константе скорости бимолекулярной реакции (VIII). Поэтому β' и β'' можно представить экспоненциальными функциями температуры:

$$\beta' = \beta'_0 e^{A'/RT}, \text{ где } A' = E_8 - E_7; \ \beta'' = \beta''_0 e^{A''/RT}, \text{ где } A'' = E_8 > 0.$$

Величины $\gamma' = \frac{p_2 p_\Phi}{p_2 - p_\Phi}$ и $\gamma'' = \frac{p_2^2 p_\Phi}{p_2 - p_\Phi}$ вычисляются из экспериментальных данных, причем p_2 — давление на втором пределе в случае сосуда без стержня, а p_Φ — в случае сосуда со стержнем.

Построив графики $\lg \gamma'$ и $\lg \gamma''$ как функций $\frac{1}{T}$, можно из наклона аррениусовских прямых, проведенных через экспериментальные точки, найти A' и A''; отрезок, отсекаемый этими прямыми на оси $\lg \gamma$, дает значения β'_0 и β''_0*. Такой график зависимости $\lg \gamma'$ от $\frac{1}{T}$ изображен на рис. 5. $\lg \gamma''$, как оказывается, растет с температурой. Это значит, что β'' в большом интервале температр также растет. Последнее же равносильно отрицательности температурного коэффициента бимолекулярной реакции (VIII). Но это невозможно. Выражение для β'' было получено из предположения, что реакция (VII) идет в диффузионной области. Экспериментальные данные показывают теперь, что такое предположение неверно. Итак, реакция гибели свободного радикала HO_2 на стенке идет в условиях наших опытов в кинетической области**. Это позволяет записать неравенство

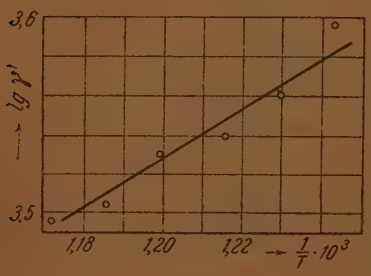


Рис. 5

$$\varepsilon_{HO_2} \cdot p \cdot d \leqslant 0{,}8 \lambda^\circ_{HO_2} \tag{7}$$

где $\lambda^\circ_{HO_2}$ — длина свободного пробега радикала HO_2 при давлении 1 мм Hg. В дальнейшем вместо длины свободного пробега, тепловой скорости и коэффициента диффузии HO_2 мы будем пользоваться соответствующими данными, имеющимися в литературе для молекулы кислорода [18], которая должна быть близка в этом отношении к свободному радикалу HO_2.

Для $T = 800°$ K из (7) получим

$$\varepsilon_{HO_2} \leqslant \frac{0{,}9 \cdot 760 \cdot 6{,}45 \cdot 10^{-6}}{0{,}8 \cdot 500} \simeq 10^{-5} \tag{7'}$$

A' и β'_0, вычисленные, как указано выше, оказываются равными:

---

* Выкладки, о которых идет речь, имеют грубо оценочный характер. Это связано прежде всего с большой ошибкой, неизбежно совершаемой нами при вычислении γ' и γ'' (до 50 %). С этим связан и разброс точек на рис. 5.

** Этот вывод подтверждает соответствующее предположение, сделанное одним из авторов [8] на основании анализа данных Чиркова по автокатализу медленной реакции [6].

$A' \simeq 6000 \pm 2000$ кал/моль, $\beta_0' \simeq 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Но $\beta_0' = \frac{v_{HO_2}}{z_8 d}$. Отсюда при 800° K $z_8 = \frac{v_{HO_2}}{\beta_0' d} \simeq 3 \cdot 10^{-13}$ см^3/сек.

Вычисляя z_8, мы предполагали, что стерический фактор для реакции (VII) близок к единице. Это предположение согласуется с тем, что вероятность гибели ε для других свободных радикалов (H, OH) на некоторых поверхностях (графит, KCl, $ZnO \cdot Cr_2O_3$) может быть практически равна единице [12], [19], [16], что было бы невозможно, если бы стерический фактор реакции обрыва цепи на стенке был много меньше единицы.

Из (7) определим нижнюю границу для энергии активации реакции гибели HO_2 на пирексе, E_7:

$$10^{-5} \geqslant e^{-E_7/RT} = 10^{-\frac{E_7}{4,6 \cdot 800}},$$

откуда

$$E_7 \geqslant 18\,000 \text{ кал/моль.}$$

Тогда энергия активации реакции $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ (или $H_2O + OH$) будет $E_8 = E_7 + A' \geqslant 24\,000$ кал/моль.

Таким образом оценены верхние границы величин ε_{HO_2} на пирексе и k_8:

$$\varepsilon_{HO_2} \leqslant e^{-\frac{18\,000}{RT}}; \; k_8 \leqslant 3 \cdot 10^{-13} \cdot e^{-\frac{24000}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}.$$

Поскольку ε меньшие, чем $10^{-5} - 10^{-6}$, никем не наблюдались, надо считать, что истинные значения ε_{HO_2} и k_8 близки к вычисленным нами для них верхним границам. Итак,

$$\varepsilon_{HO_2} \simeq e^{-\frac{18\,000}{RT}}; \; k_8 \simeq 3 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{24\,000}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}.$$

Стерический фактор для реакции (VIII) равен, следовательно,

$$F_8 = 0{,}003.$$

Константа k_8 была вычислена [8] по данным Ольденберга о зависимости периода индукции третьего предела воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ от давления для сосуда, покрытого KCl, и оказалась равной

$$k_{8 \text{ при } 845° \text{ K}} \simeq 7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{мм Hg сек}}*$$

Оцененная нами константа при 846° K,

$$k_8 \simeq 2{,}4 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{мм Hg сек}},$$

что нельзя не признать хорошим совпадением для расчетов подобного типа, особенно если учесть полное различие исходных экспериментальных предпосылок в обоих случаях.

Большая величина E_7 становится менее удивительной в свете последних данных Налбандяна и Ениколопяна [20], получивших для энергии активации адсорбции атома H в железном сосуде значение 13 000 кал/моль.

---

* Имея данные только для одной температуры, невозможно было найти одновременно и энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы. Положив $z = 10^{-10}$, была найдена $E_8 = 36\,000$ кал/моль.

Вычисление $k^*_{6_{H_2O}}$ с помощью формулы (5)

Применим теперь формулу (5) для вычисления $k^*_{6_{H_2O}}$.

Пусть p_2' — давление на втором пределе для сосуда без стержня,

p_2'' — давление на втором пределе в сосуде со стержнем,

p_2''' — давление на втором пределе в сосуде без стержня в присутствии воды.

$$p_\Phi = \frac{2k_2}{f_{O_2} k_{6_{O_2}} + f_{H_2} k_{H_2}} \; (a); \quad p_\Phi''' = \frac{2k_2}{f_{H_2} \cdot k_{6_{H_2}} + f_{O_2} \cdot k_{6_{O_2}} + f_{H_2O} \cdot k_{6_{H_2O}}} \; . \quad (б)$$

Тогда

$$p_2' = \frac{p_\Phi}{1 - p_\Phi \dfrac{f_{H_2} \cdot d}{\beta'}}, \quad (в)$$

$$p_2'' = p_\Phi, \quad (г)$$

$$p_2''' = \frac{p_\Phi'''}{1 - p_\Phi''' \dfrac{f_{H_2} \cdot d}{\beta'}}. \quad (д)$$

Комбинируя (в) и (г), выразим $\dfrac{f_{H_2} \cdot d}{\beta'}$ через p_2' и p_2'' и подставим в (д). Решив полученное уравнение относительно p_Φ''', получим

$$p_\Phi''' = \frac{p_2'''}{1 + \dfrac{p_2'''}{p_1''}\left(1 - \dfrac{p_2''}{p_1'}\right)}. \quad (е)$$

Разделим (г) на (е), тогда

$$\frac{p_\Phi}{p_\Phi'''} = 1 + p_2''\left(\frac{1}{p_2'''} - \frac{1}{p_2'}\right). \quad (8)$$

Из уравнения (8) можно найти $\dfrac{p_\Phi}{p_\Phi'''}$, зная p_2, p_2'' и p_3''' при данной температуре. Найдя $\dfrac{p_\Phi}{p_\Phi'''}$ и приняв во внимание (а) и (б), можно вычислить истинное значение $k^*_{6_{H_2O}}$. (Отношение $k^*_{6_{O_2}}/k_{6_{H_2}} \simeq 0{,}35$ [3]). В восьмом столбце табл. 3 приведены значения $k_{6_{H_2O}}$, вычисленные таким образом. Теперь видно, что причиной роста ($k^*_{6_{H_2O}}$) с температурой, на который указывают значения ($k^*_{6_{H_2O}}$), приведенные в седьмом столбце табл. 3, является применение формулы (2). Эту формулу при высоких температурах применять нельзя.

Полученные результаты говорят о том, что величина $k^*_{6_{H_2O}}$ не имеет заметного температурного хода, оставаясь практически постоянной.

Требуемое теорией постоянство $k^*_{6_{H_2O}}$ получено, таким образом, без включения в механизм реакции (IX). Это заставляет предполагать, что скорость ее в условиях наших опытов еще очень мала. Возникающее противоречие с результатами расчетов по опытам других авторов может быть устранено прямыми экспериментами по изучению медленной реакции в присутствии добавок тяжелой воды с последующим анализом продуктов на тяжелую перекись.

Полученное среднее значение $k^*_{6\,H_2O} = 5{,}0$, что в пределах ошибок опыта совпадает с данными Налбандяна [2], будучи несколько ниже величины, полученной Вильбурном и Хиншельвудом [4], и гораздо ниже значения, полученного Эльбе и Льюисом [3].

На последнем факте следует остановиться. Как уже было показано при вычислении $k^*_{6\,H_2O}$ по нашим данным, обычная формула (2) не дает удовлетворительного результата, ибо выведена без учета реакции (VIII).

Для сосуда, покрытого KCl (диффузионная область протекания реакции (VII)), условие воспламенения задается уравнением (5′). Решив его относительно p_Φ, получим

$$p_\Phi = \frac{p_2 g}{p_2^2 + g} \tag{9}$$

$$g = \begin{cases} \dfrac{23{,}2\, D_{HO_2}}{k_8 f_{H_2} d_2} \text{ — для цилиндрического сосуда,} \\[2ex] \dfrac{39\, D_{HO_2}}{k_8 f_{H_2} d_2} \text{ — для сферического сосуда.} \end{cases}$$

Аналогично для предела, измеряемого с добавкой воды,

$$p_\Phi''' = \frac{p_2''' g}{p_2'''^2 + g} \tag{9′}$$

Комбинируя (9) и (9′), исключив g, получим

$$p_\Phi''' = \frac{1}{\dfrac{p_2'''}{p_\Phi p_2} - \dfrac{p_2'''}{p_2^2} + \dfrac{1}{p_2'''}}. \tag{10}$$

Результаты измерений второго предела, проведенных Эльбе и Льюисом в разных сосудах, наименее расходятся при $T = 763°$ K (p_2 при $763°$ K $= 38$ мм Hg). Можно считать, что при этой температуре $p_2 \approx p_\Phi$. Тогда для любой температуры $p_\Phi = 38 \exp \dfrac{18\,500\,(T - 763)}{763\,RT}$. Зная p_Φ и найдя из уравнения (10) p_Φ''', можно по уравнению (3) вычислить $k^*_{6\,H_2O}$. Пересчет данных Льюиса и Эльбе, произведенный таким образом, дает для температуры 530° C значение $k^*_{6\,H_2O}$, равное 10,5 вместо 14,3, полученного Эльбе и Льюисом. Для 570° C вместо 14,6 получаем 7,3.

Несомненно, что p_Φ, применявшееся в этом расчете, несколько выше истинного, ибо размеры самого малого сосуда, применявшегося Эльбе и Льюисом ($d = 3{,}9$ см), повидимому, еще не настолько малы, чтобы полностью устранить влияние реакции (VIII). На это указывает тот факт, что даже при температуре 763° K (от которой мы производили экстраполяцию p_Φ) измеренный авторами второй предел несколько ниже в меньшем сосуде. Если истинное $k^*_{6\,H_2O}$ для стехиометрической смеси на 5—10% ниже полученного путем экстраполяции (что, в силу изложенного, вполне возможно), то истинное значение $k^*_{6\,H_2O}$ должно быть еще на 20—30% ниже, чем 7,3.

Выводы

1. Разработан динамический метод измерения второго предела воспламенения для бедных смесей водорода с кислородом, исключающий понижение предела водой, образующейся во время опыта.

2. Измерен второй предел смеси $H_2 + 9O_2$ в широком интервале температур, а также второй предел смеси $H_2 + 4O_2$ Показано, что температурная зависимость второго предела соответствует энергии активации реакции разветвления цепи $H + O_2 = OH + O$, равной $18\,500 \pm 1000$ кал/моль. Этот результат согласуется с данными, полученными в последнее время рядом авторов.

3. Обнаружено, что резкое уменьшение размеров реакционного сосуда понижает второй предел в области больших температур и давлений, где его температурная зависимость отвечает энергии активации большей, чем 18 500 кал/моль. Этот результат объяснен влиянием реакции $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ (или $H_2O + OH$), начинающей успешно конкурировать при высоких давлениях и температурах с реакцией гибели свободного радикала HO_2 на стенке.

Оценена константа скорости реакции (VIII)

$$k_8 \cong 3 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{24\,000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Оценена также вероятность гибели свободного радикала HO_2 на пирексе $\varepsilon_{HO_2} \cong e^{-\frac{18000}{RT}}$ (при 800° K $\varepsilon_{HO_2} \cong 10^{-5}$).

Экспериментальным путем подтверждено сделанное ранее одним из авторов [8] предположение о том, что, несмотря на сравнительно высокие давления, рекомбинация радикала HO_2 на стенке в чистом пирексовом сосуде не зависит от диффузии.

4. В интервале температур 496—585° С измерен второй предел воспламенения смеси $H_2 + 9O_2$ с добавками различных количеств воды. Вычисленная $k_{6\,H_2O} = 5{,}0$, что совпадает с измерениями Налбандяна [2]. $k^*_{6\,H_2O}$ не зависит от температуры и концентрации воды.

Институт химической физики
Академии Наук СССР
Лаборатория элементарных процессов,
Московский государственный
университет им. Ломоносова
Кафедра химической кинетики,
Москва

Поступила
19. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eucken u. E. Nüman, Zschr. phys. Chem., **B 36**, 163, 1937.
2. А. Б. Налбандян, Журн. физ. хим., **19**, 210, 1945.
3. G. v. Elbe a. B. Lewis, J. Chem. Phys., **10**, 366, 1942.
4. A. H. Willbourn a. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **A 185**, 354, 369, 1946.
5. Tolman, Statistical Mechanics, Chem. Catalogue Company, стр. 327, 1927.
6. Н. М. Чирков, Кандидатская диссертация, ИХФ, 1935.
7. O. Oldenberg a. Sommers, J. Chem. Phys., **9**, 114, 1944.
8. В. В. Воеводский, Журн. физ. хим., **20**, 1285, 1946.
9. В. В. Воеводский, Журн. физ. хим., **22**, 457, 1948
10. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, **10**, 1440, 1940.
11. Н. Н. Семенов, Acta Physicochimica URSS, **20**, 291, 1945.
12. В. В. Воеводский, Кандидатская диссертация, ИХФ, 1944.
13. Н. Н. Семенов, Acta Physicochimica URSS, **6**, 25, 1937.
14. L. S. Kassel a. M. H. Storch, J. Am. Chem. Soc., **57**, 672, 1935.
15. Н. Н. Семенов, Acta Physicochimica URSS, **18**, 93, 1943.
16. А. Б. Налбандян и С. М. Шубина, Журн. физ. хим., **20**, 1249, 1946.
17. O. Oldenberg a. Morris, J. Chem. Phys. II, 243, 1943.
18. Справочник физических констант, ОНТИ, 1937.
19. W. V. Smith, J. Chm. Phys., **11**, 110, 1943.
20. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, ДАН Арм. ССР, **7**, 57, 1947.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ АЛЬБИТ — АНОРТИТ — ДИОПСИД $Na_2O \cdot Al_2O_3 6SiO_2$—$CaOAl_2O_3 2SiO_2$—$MgOCaO2SiO_2$

А. А. Леонтьева

Равновесие фаз в системе альбит-анортит-диопсид было подробно исследовано Н. Л. Боуэном [1]. Он установил также соотношения фаз в частных двухкомпонентных системах, изображающихся сторонами треугольника тройной системы альбит—анортит—диопсид (Ab—An—Di), и определил температуры эвтектических точек в двух из них, содержащих диопсид. Третья двойная система Ab—An представляет собой систему неэвтектического типа, в которой компоненты образуют при застывании из расплава твердые растворы. Вследствие этого тройная система Ab—An—Di также не образует тройной эвтектики.

В настоящей работе описаны опыты по кристаллизации нескольких сплавов (стекол) из системы Ab—An—Di. Целью работы было выяснение характера кристаллизации фаз, выделяющихся совместно в системе неэвтектического типа. В качестве количественной характеристики кристаллизации была взята линейная скорость кристаллизации, определяемая отношением средней длины кристалликов определенной фазы и определенного морфологического типа ко времени экспозиции образца при данной температуре. Исследования Боуэна дали для составов из этой системы температуры плавления и во многих случаях — показатели преломления соответствующих стекол.

Из других физических свойств смесей из той же системы Шикузуки Коцу и Кочи Кани исследовали вязкость целого ряда составов в расплавленном состоянии. Полученные ими результаты измерения вязкости были опубликованы на русском языке М. П. Воларовичем [2].

В большинстве случаев расплавы смесей из тройной системы альбит — анортит — диопсид представляют собой «короткие» стекла, с резким подъемом температурной кривой вязкости вследствие начинающейся интенсивной кристаллизации. С увеличением содержания альбита температурная зависимость вязкости изображается более пологими кривыми*. Надо заметить, что изменение свойств расплава в связи с кристаллизацией его гораздо заметнее на кривых, которые изображают зависимость логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры (кривые $\log \eta - T^{-1}$).

На рис. 1 приведены такие графики для некоторых стекол из этой системы. Особенно характерны кривые *6* и 7. Кривая *6* построена для стекла № 6 (см. ниже табл. 1), содержащего 60% диопсида и 40% анортита. При 1275° на этой кривой получается резкий излом, соответствующий началу кристаллизации эвтектики диопсид-анортит.

Температура эвтектической точки по Боуэну равна 1278°. При этой температуре стекло № 6 начинает интенсивно кристаллизоваться, вследствие чего кривая $\log \eta - T^{-1}$ резко загибается вверх. Энергия активации вязкого течения на этом участке кривой тоже сильно возрастает. Кривая *7*

* По абсолютной величине вязкость этих стекол в расплавленном состоянии близка к вязкости расплавов базальтов (ср. данные Кочи Кани и М. П. Воларовича с сотрудниками, сборн. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, т. 1, 241, Изд. Ак. Наук СССР, 1941).

представляет противоположный случай очень медленного развития кристаллизации и большой склонности к переохлаждению вязкого стекла № 7, содержащего 60% альбита и 40% диопсида. Излом кривых для стекол № 9 и № 4 тоже соответствуют кристаллизации их.

М. П. Воларович [3] произвел вычисления энергии активации для большого числа расплавов из тройной системы Ab—An—Di и связанных с ней двойных систем и сравнил результаты своих вычислений с теплотами кристаллизации плагиоклазов и пироксенов.

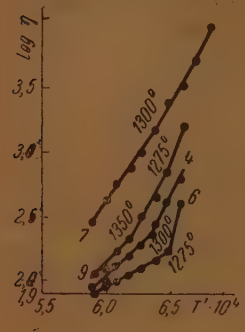


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от T^{-1} для стекол № 4, 6, 7, 9

В табл. 1 приведен состав стекол из системы Ab — An — Di, опыты по кристаллизации которых проводились в этой работе. В первом столбце указаны номера стекол, в трех остальных — содержание компонентов в весовых процентах.

Стекла варились в платиновом тигле из чистых реактивов. Кремнекислота приготовлялась дроблением и растиранием кристаллического кварца. Выдержанный в печи в течение 2—3 час. расплав выливался на никелевую пластинку и застывал в стекло. Капли, получившиеся при этом, часто имели правильную форму, особенно в случае смесей, содержавших большое количество анортита. Это говорит о том, что поверхностное натяжение смесей, содержащих анортит, больше поверхностного натяжения смесей, его не содержащих. Для застывшей капли стекла № 6 (60% Di и 40% Ab) поверхностное натяжение в холодном состоянии, определенное по методу сидячей капли, оказалось очень высоким — порядка 500 дин/см.

Кристаллизация стекол производилась следующим образом. Кусочки стекла весом около 0,05 г завертывались в платиновую фольгу и опускались в фарфоровый тигель, помещенный в узкую трубчатую печь. Термопара Pt/Pt.Rh находилась в непосредственной близости от образца. Образцы выдерживались в печи, причем максимальное время выдержки доходило до получаса. Вынутые из печи образцы закаливались обдувкой на воздухе. Из закристаллизованных образцов приготовлялись шлифы и рассматривались под микроскопом, причем размеры кристалликов измерялись с помощью окулярного микрометра. При повторных опытах с разными временами выдержки в печи графическое построение длины кристаллов по времени давало прямые линии, проходящие через начало координат.

Таблица 1

№ стекла	Ab	An	Di
4	40	—	60
IV	50	—	50
7	60	—	40
68	—	40	60
9	20	40	40
I	20	50	30
II	30	40	30
III	19,6	28	52,4

Во всех случаях кристаллизация была объемной, поверхность образца не расстекловывалась и оставалась всегда блестящей. Объемная кристаллизация этих стекол имела специфический характер, более отчетливо выраженный в случае составов с избытком диопсида. Она начиналась в большинстве случаев на периферии образца и распространялась внутрь его в виде удлиненных кристаллов. При низких температурах от оси кристаллита образовывалось множество ответвлений. Эти кристаллы росли одним фронтом, образуя каемку, ограниченную от стекла внутри шлифа, что тоже было более резко выражено при более низких температурах.

Образование таких каемок связано прежде всего с особыми поверхностными условиями на границе образца, облегчающими возникновение центров кристаллизации. Поверхностное натяжение всех стекол на границе

с воздухом, как было уже сказано по поводу стекла № 6, довольно значительно, что подтверждается и тем фактом, что образцы стекла, вынутые из печи, всегда представляли собой округлые тела, неправильной овальной формы. Они никогда не растекались, как это наблюдается, например, для кусочков базальта при тех же температурах порядка 1250°. С другой стороны, следует заметить, что, как бы ни были малы кусочки стекла, с которыми проводились опыты по кристаллизации, в начальный момент кристаллизации мог существовать некоторый градиент температуры в направлении от периферии к центру. Этот градиент температуры направлял рост кристаллитов от периферии к центру образца.

Оба эти фактора — поверхностное натяжение и градиент температуры — должны сильнее влиять на характер кристаллизации при более низких температурах, так как поверхностное натяжение возрастает с понижением температуры, и все процессы, в том числе и температуропроводность, протекают медленнее при более низких температурах. Поэтому кристаллизация в виде каемок была резче выражена, и самые каемки получались ровнее и резче отличались от стекла при более низких температурах порядка 1150°—1200°. Некоторое влияние на этот специфический вид кристаллизации имеет избыток диопсида, потому что в смесях, содержащих избыток анортита, кроме каемки, при высоких температурах во всем объеме стекла появлялись кристаллы анортита или плагиоклаза, тогда как для стекол с избытком диопсида кристаллические образования всегда представляли собой сильно разросшиеся каемки. Это обстоятельство может быть связано с особенностями структуры диопсидов, основным элементом которой являются вытянутые по оси *C* цепочки кремнекислородных тетраэдров, и теплопроводностью вдоль этой оси.

Как известно [4], измерения линейной скорости кристаллизации следует производить для определенной формы кристаллических образований. В этих опытах все измерения длины кристаллитов были произведены для каемок, состоявших почти во всех случаях из тонких, тесно проросших друг между другом кристаллов диопсида и плагиоклазов.

Кристаллизация в системе альбит — диопсид

Частная система альбит—диопсид образует эвтектику при температуре ниже 1100°, в точке с составом 97% Ab и 3% Di. Так как кристаллизация альбита идет с большим трудом, то единственной кристаллической фазой в этих опытах был диопсид. Он кристаллизовался в виде каемок из вытянутых кристаллов с большим двупреломлением с углом погасания около 45°.

Типичная каемка диопсида в этих стеклах представлена на микрофотографии на рис. 2 (николи ‖ ×90).

Результаты измерения л. с. к. для трех стекол № 4, IV и 7 (табл. 1) представлены на рис. 3. По оси абсцисс отложена температура в °С, по оси ординат — линейная скорость кристаллизации в микронах в минуту.

Как показывает этот рисунок, л. с. к. диопсида зависит от концентрации его в расплаве. Эта зависимость выражается в понижении величины л. с. к. и в смещении всей кривой в сторону более низких температур при понижении концентрации диопсида в расплаве. Параллельно с уменьшением содержания диопсида в расплаве идет увеличение его вязкости. Понижение л. с. к. на кривых рис. 3 и смещение кривой кристаллизации в сторону более низких температур согласуется с большей способностью вязких силикатных расплавов к переохлаждению и образованию стекла. Как видно из рис. 3, кривая л. с. к. сдвинута для более вязкого стекла № 7 на 80° в сторону более низких температур. Абсолютные значения л. с. к. диопсида в стекле № 7 в несколько раз ниже величин л. с. к. в стекле № 4. Очевидно л. с. к. представляет собой сложную функцию концентрации вязкости и температуры, возможно, экспоненциальную, так как кривая

для стекла, содержащего 50% Di, идет гораздо ближе к кривой для стекла с 60% и смещена значительно меньше в сторону низких температур, чем кривая для стекла с 40% Di (стекло № 7). Вид этой функции не может быть определен только на основании произведенных здесь измерений л. с. к.

Стекла № 4 и 7, как было уже сказано, имеют тот же состав, что стекла № 4 и 7 японских авторов, измеривших для них вязкость в области вязко-жидкого состояния. Экстраполируя кривые температурной зависимости вязкости этих стекол до температур кристаллизации их, можно вычислить

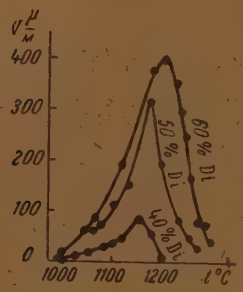


Рис. 3. Температурная зависимость л. с. к. диопсида для стекол диопсид — альбит

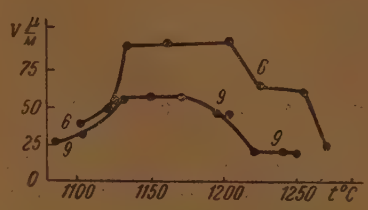


Рис. 4. Температурная зависимость л. с. к. для стекол № 6 и 9

л. с. к. по двучленному уравнению $V = k/\eta + K \log \eta$, справедливому для стекол [5] в области переохлаждения, ниже температуры максимума л. с. к. Значения постоянной K, имеющей размерность силы, отнесенной к единице длины, равны для стекол № 4 и 7 $1{,}5 \cdot 10^6$ и $2{,}5 \cdot 10^6$ соответственно (л. с. к. выражена в $\frac{\mu}{\text{мин}}$).

Кристаллизация стекла № 6 из системы диопсид—анортит

Стекло № 6 содержало 60% диопсида и 40% анортита и, таким образом, имело состав, близкий к составу эвтектической точки двойной системы диопсид — анортит (58% Di и 42 An, $t_e = 1270°$). Температура ликвидуса для этого стекла по данным Боуэна 1278°. Опыты по кристаллизации этого стекла были поставлены для сравнения эвтектической кристаллизации его с кристаллизацией стекла № 4, содержащего 60% диопсида, но с альбитом. Температурная кривая л. с. к. для этого стекла представлена на рис. 4 (кривая *6*). Эта кривая имеет относительно большой прямолинейный участок, от которого л. с. к. спадает довольно быстро в обе стороны — уменьшения и возрастания температуры.

Постоянство л. с. к. характерно [6] для эвтектических составов при условии существования границы раздела, по одну сторону которой растет кристаллит одной фазы, по другую — другой. Так как в этих условиях состав жидкости, соприкасающейся с растущей смесью, изменяется мало, то скорость роста эвтектики остается постоянной.

Со стороны высоких температур кривая на рис. 4 поднимается медленнее. Возможно, что это объясняется небольшим числом соприкасающихся друг с другом кристаллитов обеих фаз и недостаточной устойчивостью этой границы раздела при высоких температурах. Понижение температуры, увеличение вязкости и уменьшение скорости диффузии заставляют кривую л. с. к. резко обрываться со стороны низких температур. Абсо-

Рис. 2. Кристаллизация диопсида в стеклах диопсид — альбит

Рис. 5. Кристаллизация диопсида и анортита в стекле № 6

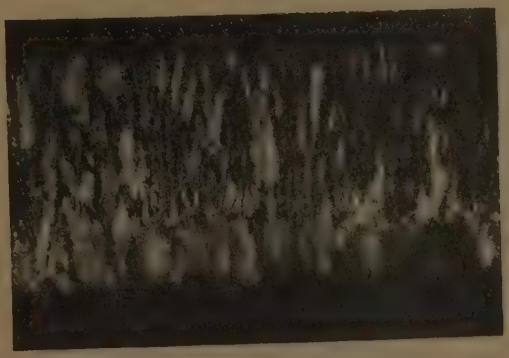


Рис. 9. Температурная зависимость л. с. к. для стекла № II

ютная величина л. с. к. эвтектической каемки сравнительно невелика, коло 100 μ/мин*.

Л. с. к. чистого компонента — диопсида в стекле № 4 при том же весо-ом содержании (60%) была, как мы видели, значительно больше, чем втектической смеси его с анортитом. Этот факт следует поставить в связь резким увеличением энергии активации вязкого течения (см. рис. 1) ля стекла № 6 при температурах, ниже эвтектических, в области которых на превышает почти вдвое энергию активации для стекла № 4.

Как было сказано, кривая *6* построена для каемки кристалликов. Внутри стекла, не во всех, однако, случаях, образовывалась другая фор-а эвтектической кристаллизации. Она состояла, повидимому, из пере-екающихся под прямым углом осей анортита, образующих отрезки не-авной длины от точки пересечения. Промежуток между осями зарастал онкими иголками диопсида или диопсида вместе с анортитом. Этот тип ристаллизации представлен на микрофотографии на (рис. 5) (николи +, 76). Скорость роста более длинных осей анортита, если отнести их длину к тому же времени выдержки, достигает всего 9 $\frac{\mu}{\text{мин}}$.

Применение формулы обратной зависимости л. с. к. от вязкости для стекла № 6 не могло иметь места, как показывает ход температурной кри-ой на рис. 4, так как независимость л. с. к. от температуры приводит к независимости ее от вязкости в той же области температур.

Кристаллизация стекол из тройной системы

Состав стекол № 9, I, II и III изображается на треугольнике составов точками с соответствующими цифрами (рис. 6). Из них состав III лежит в поле кристаллизации диопсида, составы № 9, I и II — в поле кристал-

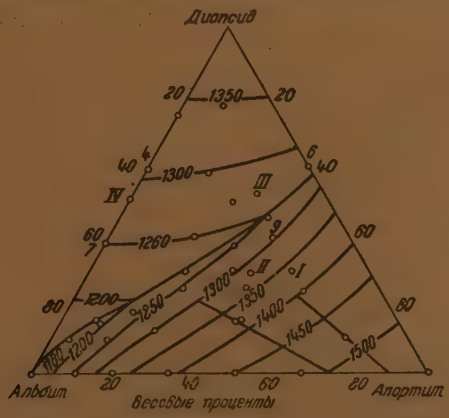


Рис. 6. Диаграмма состояния тройной системы Ab — An — Di

лизации плагиоклаза. Точка 9 лежит вблизи границы раздела обоих полей, соединяющей эвтектические точки в системе анортит — диопсид и ди-опсид — альбит.

Стекло № III (19,6 Ab, 28 An и 52,4 Di — по анализу стекла) имеет ликвидус при температуре около 1278°. Первой кристаллической фазой является диопсид, который выделяется очень интенсивно в виде каемки и скелетных форм внутри образца. Каемка состоит из длинных узких пла-

* Понижение скорости кристаллизации для эвтектических расплавов было наблюдено А. И. Кэмпбеллом и Э. И. Притчардом. Форма кривой л. с. к. при этом аналогична форме кривой для стекла № 6 [7].

стинчатых кристаллов с углом погасания около 45°. Как неравновесна форма, появляются иногда при высоких температурах скелеты оливина.

При 1240° начинают появляться тонкие иголки плагиоклаз, запутан ные в диопсидовой каемке. По диаграмме Боуэна состав этого плагиоклаз 77% An и 23% Ab. Кристаллизация, повидимому, заканчивается окол 1140°, состав последнего плагиоклаза — 67% An и 33% Ab. При всех тем пературах ведущей кристаллизацию фазой является диопсид. Получаю щиеся в шлифах кристаллические каемки состоят главным образом и удлиненных кристаллов диопсида, от осей которых при низких темпера турах появляется множество боковых, иногда радиальных, выходящих из какого-нибудь центра на оси ответвлений.

Л. с. к. каемки была измерена до температуры 1050°, причем получалась кривая обычного типа с острым максимумом. Такая форма кривой объясняется доминирующей ролью диопсида при кристаллизации этого стекла, которая обусловлена большим процентным содержанием диопсида в составе стекла. Абсолютная величина л. с. к. в максимуме равна 250 μ/мин. Температурная кривая л. с. к. представлена на рис. 7 и отмечена цифрами III.

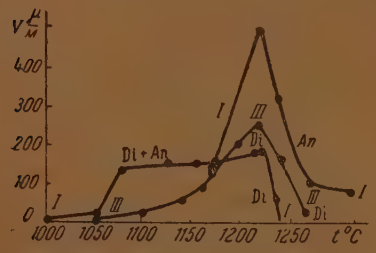


Рис. 7. Температурная зависимость л. с. к. для стекол № I и III

Стекло № 1, состав шихты для которого приведен в табл. 1, изображается точкой, лежащей далеко в поле плагиоклаза. Температура ликвидуса этого стекла около 1370°. При кристаллизации его первой высокотемпературной фазой является анортит, который при 1310° выделяется во всем объеме образца и в виде тонкой каемки. При 1235—1240° начинает выделяться диопсид, причем он образует каемку, застилающую, повидимому, каемку плагиоклаза, но более короткую. На микрофотографии рис. 8 представлены обе каемки для кристаллизации при 1235° (николи скрещены × 90). Приблизительный состав плагиоклаза при температуре выделения диопсида — 90% An и 10% Ab. Заканчивается процесс кристаллизации (в смысле появления новых кристаллических фаз) при составе плагиоклаза 72% An и 28% Ab. Кривые температурной зависимости л. с. к. для этого стекла представлены также на рис. 7. Они состоят, собственно, из части кривой кристаллизации плагиоклаза от 1310° до 1160° (кривая An), кривой кристаллизации диопсида (кривая Di) и участка их совместной кристаллизации от 1160°. Как показывает этот рисунок, ведущая роль при кристаллизации этого стекла принадлежит плагиоклазу. Диопсид начинает выделяться значительно позже. Первое измерение его л. с. к. относится к 1235°, тогда как анортит выделяется уже при 1310°.

Л. с. к. плагиоклаза в максимуме доходит до 500 μ/мин (диопсида — только до 170 μ/мин.). Постоянная скорость кристаллизации на общем для плагиоклаза и диопсида участке кривой равна ~150 μ/мин. Вид каемок при низких температурах на общем участке кривой резко отличается от вида каемок, когда ведущей фазой кристаллизации является диопсид. В них совсем не видно мелких ответвлений, растущих под углом к оси кристаллита. Они представляют собой слегка желтоватую ровную полосу, состоящую из очень тонких кристаллов плагиоклаза, проросших мельчайшими тонкими кристаллами диопсида, придающими всей каемке желтый оттенок.

Кристаллизация стекла № II

По составу шихты это стекло отличается от предыдущего большим содержанием Ab и при том же процентном содержании диопсида. Фигура-

тивная точка для этого состава лежит в поле плагиоклаза ближе к граничной линии Боуэна. Температура ликвидуса его около 1380°.

Кристаллизация этого стекла протекала аналогично кристаллизации стекла № 1, но скорости кристаллизации фаз оказались ниже во всем исследованном температурном интервале, и начало выделения их смещено в сторону более низких температур. Л. с. к. плагиоклаза в максимуме достигает всего 120 μ/мин, диопсида 90 μ/мин. Это понижение связано, конечно, с большой вязкостью стекла № II, потому что оно содержит на 10% больше альбита и меньше анортита, чем стекло № 1, но, кроме того, оно должно зависеть и непосредственно от уменьшения концентрации

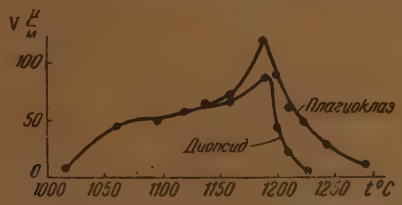


Рис. 8. Кристаллизация плагиоклаза и диопсида в стекле № 1

кристаллизующихся фаз, как это было показано для стекол и системы альбит—диопсид. Ведущей кристаллизацию фазой в этом стекле также является плагиоклаз. При температуре начала выделения диопсида плагиоклаз имеет состав 82% An и 18% Ab, в конце кристаллизации его состав — 59% An и 41% Ab.

Кристаллизация стекла № 9

Температурная кривая л. с. к. для этого стекла представлена на рис. 4. Она отмечена цифрами *9*. Фигуративная точка для этого стекла лежит в поле плагиоклаза вблизи границы раздела полей диопсида и плагиоклаза. Температура ликвидуса для этого стекла 1300°. При температуре 1270° весь объем стекла закристаллизовался пластинками плагиоклаза. Развитие этой фазы кристаллизации при более высоких и более низких температурах проследить не удалось, так как интервал температур, в котором она развивается, очень узок. При температуре 1300° получалось чистое стекло, а при 1250° началась совместная кристаллизация с диопсидом, которая развивалась в виде каемок по периферии образца. Л. с. к. плагиоклаза при 1270° равна 68 μ/мин. Кривая л. с. к., определенная по измерениям длины каемки, представляет собой, как и кривая для стекла № 6, кривую с плоским максимумом, почти в том же интервале температур, что и для стекла № 6. При той же почти температуре (1130°) начинается спадание этой кривой, объясняемое замедлением всех процессов, способствующих развитию кристаллизации, при понижении температуры. Кристаллизация этого стекла, таким образом, протекает в условиях, близких к кристаллизации эвтектического стекла № 6.

Результаты опытов по кристаллизации стекол из тройной системы Ab—An—Di и двойной системы Ab—Di показали, что концентрация кристаллизующегося компонента в стекле имеет весьма важное значение для развития процессов кристаллизации, как величина, обусловливающая вязкость стекла, так и непосредственно. При уменьшении содержания диопсида в расплавах Di—Ab кристаллизация начинается при более высоких температурах, и л. с. к. велика. Максимальное весовое количество диопсида в наших опытах в расплаве с альбитом составляло 60%. С увеличением его содержания л. с. к. должна значительно возрасти и температура начала кристаллизации повысится, приближаясь при сколько угодно

малых количествах Ab в стекле к температуре плавления диопсида 1391°. Как уже было сказано, максимальная л. с. к. диопсида в стеклах диопсид-альбит очень быстро, быстрее, чем возрастает вязкость, уменьшается с понижением содержания диопсида в расплаве.

Аналогичное смещение в сторону более низких температур и понижение л. с. к. с уменьшением концентрации отчетливо видно также на кривых для стекла № I и II. Для стекла № I максимальная л. с. к. плагиоклаза достигает 500 μ/мин, для стекла № II — только 120 μ/мин. Температура максимума на кривой л. с. к. для стекла № I—1220°, для стекла № II — 1190°. Понижение л. с. к. в случае стекла № II зависит еще от увеличения вязкости вследствие уменьшения процентного содержания анортита и увеличения содержания альбита.

Л. с. к. диопсида в стеклах № 4 и 7, в зависимости от вязкости, выражается двучленным уравнением, т. е. растет быстрее, чем величина, обратно пропорциональная вязкости. Во всех случаях вычисленной энергии активации температурной зависимости л. с. к. (эти вычисления здесь не приведены) дает величину меньшую, чем энергия активации вязкости. Таким образом, и для этих стекол формула Престона [8] не имеет места.

Сравнивая кристаллизацию этих стекол с кристаллизацией стекол, плавленных из горных пород, в частности базальтов [8], следует еще раз отметить ее специфический характер — образование каемок. В некоторых [9] опытах по кристаллизации горных пород образование каемок плагиоклаза наблюдалось со дна фарфорового тигля, в которых обычно проводятся такие опыты*. В этом случае главной причиной возникновения каемчатой кристаллизации следует считать образование центров кристаллизации на дне тигля, из которых начинается рост тонких кристаллов внутрь расплава. Л. с. к. таких образований все же значительно меньше, чем л. с. к. каемок, образующихся при соответствующих температурах в стеклах тройной системы, хотя коэффициенты вязкости расплавов базальтов и этих стекол, вообще говоря, близки по величине и в отдельных случаях практически совпадают. Очевидно, в этом сказывается влияние состава, который в базальтовых стеклах сильно усложнен присутствием окислов железа и их взаимоотношением. Характер изменения л. с. к. с понижением концентрации определенного компонента и смещение начала кристаллизации в сторону более низких температур наблюдаются и для кристаллизации базальтовых стекол, как это было показано при кристаллизации стекол, сплавленных из оливиновых базальтов [10]. Л. с. к. отдельных фаз, выделяющихся при кристаллизации базальтовых стекол, представляет собой величину того же порядка, что и л. с. к. анортита в эвтектике внутри шлифа, т. е. величину, не превышающую в громадном большинстве случаев нескольких микрон в минуту.

Сводка результатов

Результаты измерений л. с. к. в системе Ab—An—Di относятся только к определенному морфологическому типу кристаллических образований, имеющих вид каемок, растущих с поверхности внутрь образца.

В расплавах диопсид — альбит кристаллизовался только диопсид. Величина л. с. к. его быстро уменьшается с понижением концентрации диопсида в расплаве. При переходе от стекла с 60% Di к стеклу с 40% Di она уменьшается (в максимуме) в пять раз.

Кристаллизация доэвтектического сплава (60% Di и 40% An) в системе диопсид — анортит показала, что в определенном участке температуры л. с. к. остается постоянной. По абсолютной величине эта скорость кри-

* В одном случае кристаллизация оливинового базальта с Камчатки (неопубликованные данные) наблюдалось образование каемок бурового пироксена, совершенно аналогичных каемкам в описанных здесь опытах.

сталлизации эвтектики меньше, чем л. с. к. диопсида в сплаве с альбитом с тем же процентным содержанием диопсида.

Кристаллизация сплавов из тройной системы носит разный характер в зависимости от того, какой компонент «ведет» кристаллизацию: диопсид или плагиоклаз. В последнем случае при тех температурах, при которых состав жидкости изменяется по пограничной кривой тройной системы, л. с. к. не зависит от температуры, приближаясь по числовой величине к л. с. к. доэвтектического сплава в системе An—Di.

Как показывают положение фигуративных точек и результаты опытов по кристаллизации, ведущей фазой всегда является тот компонент, концентрация которого выше.

При уменьшении концентрации этого компонента, кроме понижения л. с. к., наблюдается смещение всей кривой в сторону более низких температур.

Те же качественные изменения, в зависимости от изменения концентрации, наблюдаются и при кристаллизации стекол, плавленных из горных пород, в частности базальтов. Избыток одного из компонентов и в этих случаях выражается тем, что кристаллизация его начинается при более высокой температуре и л. с. к. выше, чем для других фаз.

Академия Наук СССР
Институт геологических наук
Отдел технической и
экспериментальной петрографии
Москва

Поступила
24. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. N. L. Bowen, Am. J. Sci., **35**, 577, 1913; Am. J. Sci., **40**, 161, 1915.
2. М. П. Воларович, Труды Петрографического института Академии Наук, вып. 12, 225, 1938.
3. М. П. Воларович, ДАН СССР, **24**, 935, 1939.
4. Д. С. Белянкин, Сборник «Строение стекла» под ред. М. А. Безбородова, Гостехиздат, 1933.
5. А. А. Леонтьева, Acta physico-chimica, **13**, 423, 1940; Журн. физ. хим., **15**, 134, 1941.
6. А. А. Бочвар, Исследование механизма кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, ОНТИ, 1935.
7. A. N. Campbell a. E. I. Pritchard, Canad. J. Research, 25, 123, 1947.
8. E. Preston, Proc. Phys. Soc., **53**, 568, 1941.
9. А. А. Леонтьева, Записки Всероссийск. минералогич. общества, **72**, 62, 1943.
10. А. А. Леонтьева, Записки Всероссийск. минералогич. общества, **76**, 202, 1947.

ПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРАТА ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов

Как известно, течение процесса анодного окисления активного железа в растворе щелочи может быть описано кривой, имеющей две характерные задержки потенциалов, первая из которых лежит при значении 0,030—0,040 V, вторая — при 0,27—0,30 V по отношению к водородному электроду в том же растворе (при плотности тока примерно 10^{-5} А/см , считая на истинную поверхность электрода). Эти задержки отвечают фазовым превращениям $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O$ соответственно [1].

При изучении первого из упомянутых процессов на порошковом спектрально чистом железном электроде нами было обнаружено особое явление пассивации: после катодного восстановления анодно окисленного электрода при повторном анодном процессе на окисление до потенциала +0,1 V идет значительно меньшее количество электричества, чем в первый раз. В настоящей работе исследовались причины обнаруженного явления ускоренной пассивации железа при повторном анодном окислении и изучался процесс катодного восстановления гидрата закиси железа.

Экспериментальная часть

Для получения чистого порошкового железа мы пользовались методом термического разложения пентакарбонила железа. Описание процесса приготовления чистого железного порошкового электрода дано в нашей предыдущей статье [2]. Спектральный анализ полученного нами железа обнаружил присутствие в нем лишь «слабых следов» Si и Mg.

Прибор для поляризационных измерений позволял одновременно с измерением потенциалов электрода, производить измерение объемов выделяющегося водорода [2]. Электролитом служил 5 *N* раствор едкого натра «химически чистого, полученного из металлического натрия» (Мерк) в дважды дестиллированной воде. Измерения потенциалов производились компенсационным методом по отношению к водородному электроду в том же растворе.

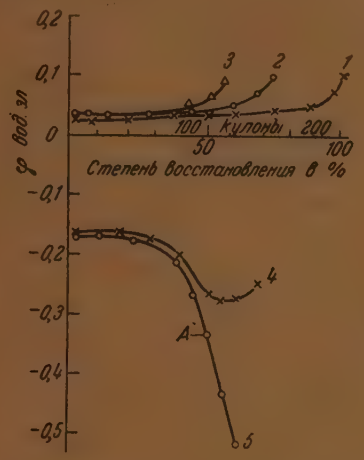
После полного восстановления в водороде при 550° С электрод вынимался из печи и переносился в прибор для поляризации. Время соприкосновения электрода с воздухом составляло 1—1,5 мин. Образовавшиеся за это время на железе окислы снимались путем 12—15-часовой катодной поляризации при плотности тока 10^{-5} А/см² до установления постоянного значения потенциала. После этого электрод подвергался анодному окислению до окончания процесса $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, т. е. до потенциала +0,1 V при плотности тока $5 \cdot 10^{-5}$ А/см². Далее производилась катодная поляризация при постоянной плотности тока 10^{-5} А/см². В течение всего катодного процесса через определенные промежутки времени измерялся потенциал электрода и количество выделившегося газообразного водорода за этот промежуток времени (обычно 5—10 мин). Как уже описано в статье [2], при катодном процессе часть тока расходуется на выделение водорода, часть на восстановление $Fe(OH)_2$. Зная по объему газа количество электричества, затраченное на процесс выделения водорода, мы, вычитая эту величину из общего количества прошедшего электричества, могли определить и количество электричества, пошедшее на восстановление окислов железа.

Результаты опытов

При анодной поляризации восстановленного железного электрода до окончания процесса $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ происходит окисление железа на глубину около 0,1 μ. Если окисленный таким образом электрод восстановить путем длительной 12—15-часовой катодной поляризации, а затем снова

подвергнуть его анодной поляризации, то железо окисляется уже только на глубину примерно 0,07 μ. При воспроизведении такого цикла «восстановление — окисление» в третий раз глубина окисления уменьшается до 0,05 μ, а в четвертый раз — до 0,04 μ. Таким образом, на протяжении нескольких циклов глубина окисления спектрально чистого железного электрода уменьшается более чем в 2 раза.

На рис. 1 приведены кривые изменения потенциала электрода с количеством прошедшего электричества при первичном (кривая *1*) и повторных (кривые *2* и *3*) анодных процессах.



Изменение потенциалов чистого железного электрода при анодной и катодной поляризациях. *1* — потенциалы электрода при первичном анодном процессе, *2* — то же при вторичном анодном процессе, *3* — то же при третьем анодном процессе, *4* — потенциалы при катодном восстановлении, *5* — потенциалы восстановления окислов железа, пересчитанные на постоянную плотность тока 10^{-5} А/см², в зависимости от степени восстановления электрода.

Причина более быстрой пассивации чистого железа при повторных циклах выясняется при рассмотрении процесса катодного восстановления окисленного электрода. Применявшаяся нами методика давала нам возможность в любой момент определить состояние электрода (степень восстановления окислов*) и распределение катодного поляризующего тока между процессом восстановления окислов и процессом выделения водорода. Полученные таким образом данные, характеризующие распределение поляризующего тока между указанными процессами в зависимости от состояния электрода, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение тока

Степень восстановления окислов в %	$\frac{I\ восст.}{I\ водор.}$	Потенциал электрода в вольтах	Примечание
2,5	39,0	—0,169	Общая плотность катодного тока = 10^{-5} А/см², считая на истинную поверхность электрода.
17,1	18,3	—0,168	
29,0	15,2	—0,182	
42,8	6,3	—0,223	
51,0	1,4	—0,263	
55,5	0,5	—0,272	
60,2	0,2	—0,272	
62,5	0,1	—0,266	
65,7	0,04	—0,253	

* Степень восстановления окислов определялась как отношение количества электричества, затраченного на восстановление окислов от начала поляризации до данного момента времени, к количеству электричества, затраченному на образование окислов при предыдущем анодном процессе.

Как видно из табл. 1, по мере восстановления окислов все бо́льшая доля тока идет на выделение водорода, а количество электричества, идущее на восстановление окислов, падает. Следовательно, изменение потенциала электрода при катодной поляризации происходит под влиянием одновременного изменения двух факторов — состояния окисления электрода и плотности тока, который идет на каждый из процессов.

Чтобы иметь возможность проследить за кинетикой процесса восстановления окислов железа в зависимости от состояния электрода, необходимо было сравнивать потенциалы при одинаковой плотности тока, идущего на процесс восстановления. Требуемое для пересчета потенциалов на другую плотность тока значение наклона кривой, выражающей зависимость потенциала от логарифма плотности тока, определялось нами экспериментально. Для этой цели в процессе катодной поляризации периодически уменьшали силу тока в два раза и измеряли при измененной плотности тока потенциал электрода и скорость выделения водорода [2]. Такой способ определения наклона, конечно, не очень точен, но, как показал опыт, изменение величины наклона в пределах возможных ошибок измерений не оказывает заметного влияния на характер кривой, выражающей зависимость потенциала восстановления окислов железа от состояния электрода.

Кривая *4* рис. 1 изображает экспериментально измеренные значения потенциала электрода в зависимости от количества электричества, пошедшего на восстановление окислов. Кривая *5* получена путем пересчета* этих значений потенциала на постоянную плотность тока, идущего на восстановление окислов, равную 10^{-5} А/см² в расчете на истинную величину поверхности электрода. Эта кривая показывает, что по мере восстановления окислов перенапряжение процесса восстановления все возрастает, и в тот момент, когда восстановлено всего около 70% имеющихся окислов, перенапряжение становится столь большим, что дальнейшее восстановление окислов практически прекращается и весь ток идет на выделение водорода.

Представляло интерес выснить, связана ли невосстановимость окислов железа со старением окислов и с глубиной предшествующего окисления электрода. Для выяснения роли старения железный электрод после анод-

Таблица 2

Влияние глубины предшествовавшего окисления на восстановимость $Fe(OH)_2$

Глубина окисления		Восстановление	
количество электричества на окисление в кулонах	количество электричества в % от полн. анодного процесса	количество электрич. на восстановление в кулонах	% восстановлений окислов
24	10	21	89
141	60	112	80
236	100	156	66

* Приведем пример пересчета. Потенциал электрода в тот момент, когда на восстановление пошло 120 кулон., что отвечает степени восстановления окислов ~50%, равен —0.264 V. При этом катодный ток, равный 10^{-5} А/см², распределяется таким образом, что на восстановление идет 59%, на выделение водорода 41%. Потенциал восстановления окислов при плотности тока восстановления 10^{-5} А/см² будет равен $-0.264-0{,}26\lg\frac{100}{59}=-0{,}264-0{,}060=-0{,}324$ V (точка *A* на кривой *5*, рис. 1).

ной поляризации оставлялся в растворе на 3—5 суток. Оказалось, что восстановимость $Fe(OH)_2$ от этого не изменяется. Для выяснения влияния глубины окисления электрод подвергался окислению различными количествами электричества и последующим процессам катодного восстановления. Оказалось, что чем глубже, в пределах процесса $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, окислен электрод, тем бо́льшая часть образовавшихся окислов остается невосстановленной при катодном процессе (табл. 2).

Обсуждение результатов

При повторном анодном окислении в процессе участвует почти только то количество металлического железа, которое образовалось за счет восстановления части $Fe(OH)_2$. Действительно, если сопоставить количество электричества, затраченное на процесс восстановления окислов, с тем количеством электричества, которым окисляется электрод до окончания процесса $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ при последующей анодной поляризации, то, учитывая пределы точности измерений объемов выделяющегося газа, можно считать, что эти величины почти равны между собой.

Таблица 3

Количественное соответствие между восстановлением и окислением железа

№ циклов	Количество электричества на восстановление окислов, в кулонах	Количество электричества на анодный процесс в кулонах
I	—	236
II	156	168
III	116	128
IV	96	101

Очевидно, процесс катодного восстановления достаточно глубоко окисленного железного электрода не сопровождается полным удалением пассивирующих окислов, но последние покрываются слоем металлического железа, образующегося из $Fe(OH)_2$.

Таким образом, наблюдавшееся нами явление весьма быстрой потери активности чистого железного электрода по отношению к процессу $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ на протяжении нескольких циклов «восстановление — окисление» объясняется неполнотой восстановления окислов железа при катодном процессе, т. е. связано не столько с обычной пассивацией металлического железа, сколько со своеобразной пассивацией окислов железа.

Затруднение катодного восстановления проявляется в том, что по мере восстановления окислов перенапряжение процесса $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe$ возрастает все более резко (кривая *5*, рис. 1).

Интересно, что пассивация гидрата закиси железа по отношению к процессу $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe$ не сопровождается пассивацией их в той же мере по отношению к процессу дальнейшего анодного окисления $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3 . nH_2O$. Действительно, если соотношение длины задержки на поляризационной кривой, соответствующей процессу $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, к длине задержки процесса $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3 . nH_2O$ при первичном анодном процессе равно приблизительно 2 : 1, то при повторном анодном процессе это отношение значительно уменьшается, причем длина задержки, соответствую-

щей процессу $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, сокращается, а длина задержки, отвечающей процессу $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O$, не меняется*.

Изложенные экспериментальные данные позволяют сделать два предположения о возможных причинах пассивации окислов железа по отношению к процессу восстановления. Возможно, что часть $Fe(OH)_2$ (около 30%) оказывается настолько удаленной от поверхности электрода, что подача ионов $HFeO_2^-$ к электроду затруднена и по восстановлении близлежащей части окислов наступает концентрационная поляризация. При этом, однако, нужно допустить, что процесс анодного окисления $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O$, (—) который идет до полного исчерпания $Fe(OH)_2$, происходит не через промежуточное образование $HFeO_2^-$ в растворе, а иным путем, при котором концентрационная поляризация происходить не может.

На основании факта усиления пассивации окислов с глубиной анодного окисления можно сделать другое предположение. Можно предположить, что в самом $Fe(OH)_2$ постепенно накапливается пассивирующий окисел, препятствующий полному восстановлению $Fe(OH)_2$. Выяснение этого вопроса будет предметом дальнейшего исследования.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы и указания в процессе выполнения этой работы.

Выводы

1. Установлено, что выход процесса анодного окисления чистого железного электрода в растворе щелочи при повторении циклов «катодное восстановление — анодное окисление» значительно уменьшается.

2. Показано, что причина такой потери активности железного электрода заключается в неполном катодном восстановлении фазового окисла $Fe(OH)_2$ и пассивирующих окислов.

3. Показано, что неполнота катодного восстановления $Fe(OH)_2$ связана с резким усилением торможения процесса $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe$ по мере восстановления окислов.

4. Количество железа, окисляющегося при повторном анодном процессе, приблизительно равно количеству металлического железа, образовавшегося при предыдущем катодном процессе. Это указывает на сохранение пассивирующей пленки, образовавшейся при первом анодном процессе и препятствующей более глубокому окислению железа.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Отдел электрохимии
Москва

Поступила
5. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов и Д. Лейкис, Журн. физ. хим., **20**, 995, 1946.
2. С. Розенцвейг и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **22**, 513, 1948.

* Аналогичные результаты были получены в нашей лаборатории Д. И. Лейкис на гладком железном электроде.

ПОГЛОЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ЗЕРНЕНЫМ УГЛЕМ ИЗ ТОКА РАСТВОРА

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА КРУПНОПОРИСТОМ УГЛЕ

А. Н. Харин и П. Н. Протасов

Поглощение растворенных веществ зернеными сорбентами в динамических условиях широко используется в технике. Однако в экспериментальном отношении этот вопрос изучен очень мало. Наиболее известные работы Вознесенского [1] по динамике сорбции растворенных веществ велись без учета статики и кинетики сорбции и самая методика этих исследований не свободна от возражений.

Гораздо лучше изучен процесс динамики сорбции газов. Теория этого процесса развита в ряде работ [6—13]. Существенно установить, в какой мере теория динамики сорбции газов применима к описанию динамики сорбции веществ из растворов.

Настоящее исследование предпринято с этой целью.

Методика эксперимента

Для проведения исследования была выбрана уксусная кислота, которая легко определяется и обратимо сорбируется на беззольных углях [3].

Растворы готовились из химически чистой (ледяной) уксусной кислоты на прокипяченной, дестиллированной воде. Сорбентом служил березовый зерненый уголь, который отмывался 2*N* соляной кислотой, дестиллированной водой, после чего уголь прокаливался ~3 часа при температуре красного каления и снова отмывался водой. Уголь сушился при 100° С и просеивался через сита. Для работы применялись фракции со средними диаметрами зерен *d*, равными: 0,35 ÷ 0,3 см; 0,3÷0,2 см и 0,2÷0,1 см.

Характеристика угля № 1 следующая

Зольность	0,20%	Насыпной удельный вес	$\Delta = 0{,}175$ гр/см³
Влажность	0,25%	Кажущийся » »	$\delta = 0{,}38$ »
Кислотность спиртовой вытяжки	0.	Истинный » »	$\rho = 1{,}86$ »
		Пористость	79,5%

Методику определений мы заимствовали из книги Кржиля [2]. Определение δ велось по методу Кубелка; ρ определялось пикнометрически (жидкостью служила вода).

Изучение изотермы сорбции велось путем настаивания навесок угля (по 0,4 г) в 50 см³ раствора кислоты в течение 3 суток (хотя уже и за двое суток достигалось состояние равновесия). Определение исходных и равновесных концентраций производилось титрованным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Кроме того, мы определяли сорбированную кислоту разработанным нами методом. Раствор сливался с угля и мокрый уголь взвешивался в стаканчике (столбец 4, табл. 1). Затем уголь переносился в ступку и растирался, после чего отфильтровывался и промывался 75 см³ спирта*. Фильтрат оттитровывался, и по количеству щелочи рассчитывалось количество кислоты, извлеченное из мокрого угля (столбец 5). Затем вычислялось содержание кислоты в жидкости, смачивающей уголь и количество кислоты, десорбированной с угля. Данные приведены в столбце 6 и близки к данным, приведенным в столбце 3. Этот метод был использован для определения количества сорбированной кислоты в различных местах слоя угля после проведения динамических опытов.

---

* Специальными опытами было установлено, что за время вымывания кислоты (около часа) не происходила реакция этерификации.

Результаты (средние из двух) этих определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изотерма сорбции CH_3COOH при 18—20° С

Исходная концентрация кислоты c_0 — м-экв/см³	Равновесная концентрация кислоты y — м-экв/см³	Сорбировано кислоты a — м-экв/г	Вес угля с жидкостью г	Извлечено кислоты из мокрого угля м-экв/г	Извлечено из угля a — м-экв/г	Вычислено a — м-экв/г
1	2	3	4	5	6	7
0,0661	0,0565	1,20	1,8968	1,35	1,14	1,15
0,0529	0,0443	1,08	1,9073	1,21	1,04	1,08
0,0396	0,0321	0,94	1,9820	1,07	0,94	0,98
0,0264	0,0201	0,79	1,9266	0,85	0,77	0,82
0,0132	0,0086	0,57	2,0562	0,59	0,55	0,51

Для всех трех фракций угля изотермы совпадали. Зависимость a от y хорошо укладывается в уравнение Лэнгмюра: $a = \frac{zy}{y + y_1}$, где z — максимальное насыщение и y_1 — концентрация, равновесная с $a = \frac{z}{2}$. Константы z и y_1 были вычислены методом наименьших квадратов из цифр колонок 2 и 3 и получились равными 1,48 и 0,0162. По уравнению $a = \frac{1,48\,y}{0,0162 + y}$ вычислены данные, приведенные в столбце 7. Последние хорошо согласуются с опытными a.

Опыты по динамике сорбции

Исследование велось в трубках с внутренним диаметром 1,29 см, составлявшихся из секций в 5, 10 и 20 см длиной. Уголь отвешивался для каждой секции отдельно (навески равнялись 1,14; 2,28; 4,56 г), кипятился в дестиллированной воде и вместе с водой переносился в соответствующие секции. Соединение секций производилось высверленными резиновыми пробками большого диаметра. Уголь в секциях разделялся медными сетками. Снизу всегда помещалась секция с кусочками стекла. Сверху трубки помещался маленький сифон для сливания жидкости. После сборки трубки она заполнялась дестиллированной водой для вытеснения воздуха, снизу подключалась трубка, подводящая раствор CH_3COOH из сосуда. Скорость тока жидкости регулировалась краном и измерялась по объему вытекающей жидкости за определенное время.

Отсчет времени начинался с момента входа раствора в трубку и заканчивался в момент «проскока», который устанавливался по окрашиванию 1 см³ вытекающей жидкости в красный цвет от одной капли раствора метилрот, что соответствует концентрации кислоты $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ м-экв/см³. Точность определения времени проскока была порядка 2—4 мин. Определение велось при 18—22° С для следующих серий опытов*

Обозначение серий и условия, их характеризующие

Серии	Диаметр зёрен угля d см	Концентрация раствора C_0 м-экв/см³	Удельная скорость тока раствора α см/мин
Ib″	0,25	0,05	1,0
IIb″	0,25	0,03	1,0
IIIb″	0,25	0,01	1,0
IVb″	0,25	0,005	1,0
IIa″	0,25	0,03	0,5
IIc″	0,25	0,03	2,0
IIb′	0,325	0,03	1,0
IIb‴ . . .	0,15	0,03	1,0

* Данные этих определений приведены в табл. 8, столбец 4.

После «проскока» продолжалось снятие «выходных» кривых* для чего каждые 10 см³ вытекающего раствора** титровались щелочью до тех пор, пока концентрация за слоем угля не поднималась до $^3/_4$ C_0. На рис. 1, 2 и 3 изображены такие кривые для всех серий опытов, кроме IVb'', которые неудобны для графического представления в тех же масштабах.

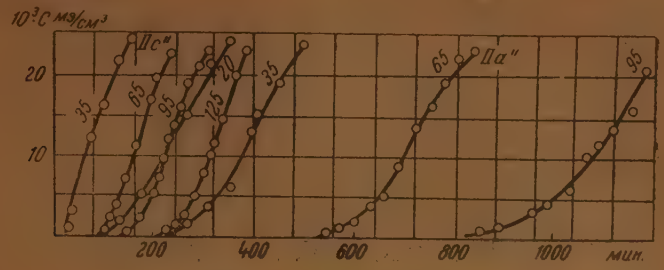


Рис. 1. Выходные кривые

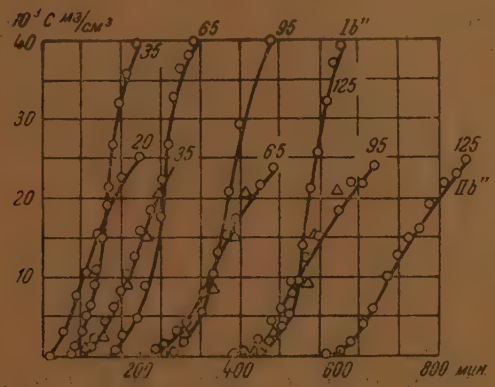


Рис. 2. Выходные кривые

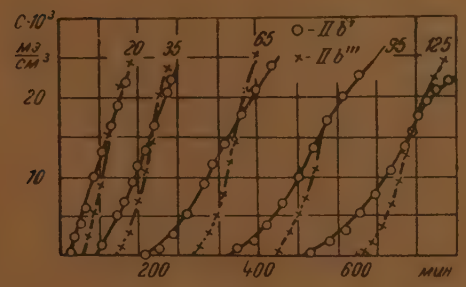


Рис. 3. Выходные кривые

Кроме этих опытов, мы провели изучение сорбированной кислоты в различных местах слоя угля к моменту проскока.

В момент проскока жидкость останавливалась, снимался сифон и жидкость из трубки сливалась по частям, начиная сверху, через специально сделанные в резиновых сочленениях отверстия. Объем каждой порции слитой жидкости измерялся и производилось ее титрование раствором NaOH. По этим измерениям строились кривые $C(L)$, пример которых приведен на рис. 4 для серии IIb''. Эти измерения, хотя они характеризуют концентрацию между зернами угля в различных местах слоя точнее,

* Не снимались только для серии IIIb''.
** Или через порцию.

Таблица 2

№ секции (1-й внизу трубки)	Длина слоя угля между двумя сетками	Положение места сливов жидкости	Концентрация кислоты в слитой жидкости, с $\frac{\text{м-экв}}{\text{см}^3}$ 10^3	Вес сухого угля, г	Вес мокрого угля, г	Вес жидкости, смачивающей 1 г угля, г/г	Концентрация кислоты в ней (по кривой рис. 4) с $\frac{\text{м-экв}}{\text{см}^3}$ 10^3	Содержание кислоты в жидкости, смачивающей 1 г угля, м-экв	Вымыто кислоты из мокрого угля спиртом, м-экв г	Сорбировано кислоты, $\frac{\text{м-экв}}{\text{г}}$	Сорбировано кислоты (по кривой рис. 6), $\frac{\text{м-экв}}{\text{г}}$	Содержится кислоты в слое угля, м-экв
5	2,5	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,5	—	10,0 (точка *1* на рис. 4)	0,57	1,9868	$\frac{1,99-0,57}{0,57} = 2,49$	5,0	$\frac{2,49 \cdot 5}{1\,000} = 0,012$	0,028	$0,028-0,012 = 0,016$	(0,016)	0,01
4	10	слив 1		2,28	—	—	—	—	—	—	0,16	0,36
3	2,5	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—	0,26	0,15
	2,5	—	19,5 (точка 2)	0,57	2,0148	$\frac{2,01-0,57}{0,57} = 2,53$	17,0	$\frac{2,53 \cdot 17}{1\,000} = 0,043$	0,363	$0,363-0,043 = 0,32$	(0,32)	0,18
2	10	слив 2	—	2,28	—	—	—	—	—	—	0,44	1,00
1	2,5	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—	0,56	0,32
	2,5	слив 3	24,3 (точка 3)	0,57	1,7544	$\frac{1,75-0,57}{0,57} = 2,07$	25,0	$\frac{2,07 \cdot 25}{1\,000} = 0,052$	0,679	$0,679-0,052 = 0,627$	(0,627)	0,36

$L = 35$ $\Sigma = 2,38$

чем, например, при применении методики Вознесенского [1], все же не свободны от возражений, и потому эти данные мы использовали только для вспомогательной цели уточнения определения количества сорбированной кислоты в данном месте слоя, для чего трубка разбиралась и уголь из секций в 5 см взвешивался мокрым и, как описано в статических опытах, в нем определялась сорбированная кислота (вымыванием спиртом)*.

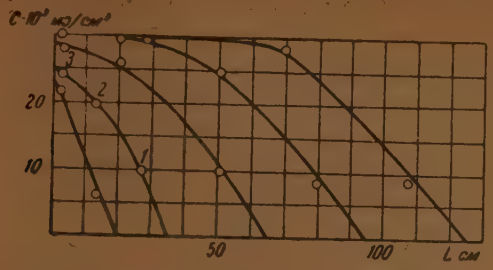


Рис. 4. Изменение концентрации вдоль слоя угля. Серия IIb''

Для примера в табл. 2 приведен расчет одного опыта из серии IIb'' с $L = 35$ см, который в табл. 3 отмечен звездочкой.

Некоторая неточность величины поправок (столбец 9) не может иметь существенного влияния на определение количества сорбированной кислоты, так как эти поправки малы по сравнению с количеством вымываемой спиртом кислоты из угля. По цифрам столбца 11 строилась кривая $a(L)$ (рис. 6) для $L = 35$ см. По этой кривой можно было установить среднее значение a для других участков слоя угля (столбец 12) и, зная в них вес угля, вычислить содержание сорбированной кислоты во всем слое угля (столбец 13).

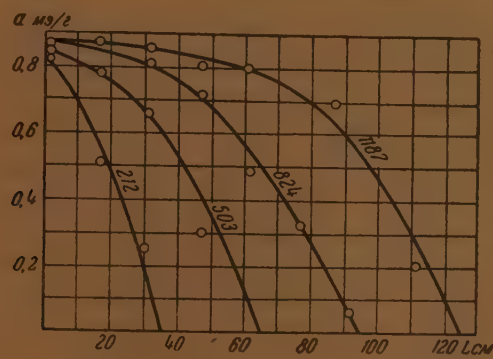


Рис. 5. Серия IIa''

На основании таких измерений построены кривые рис. 5, 6 и 7 для серий IIa', IIb'', IIc'' и IIIb''.

Чтобы иметь бо́льшую уверенность в правильности определений количества сорбированной кислоты в слое угля, а следовательно и надежности кривых распределения $a(L)$, мы сравнили количество подаваемой в трубку кислоты C_0V с количеством ее, находимым на угле Σ и в жидкости m. Вычисление m производилось следующим образом.

Объем жидкости в 1 см³ пространства в трубке с углем равен (включая объем пор)

$$1 + \frac{\Delta}{\rho} = 1 - \frac{0{,}115}{1{,}86} = 0{,}906 \text{ см}^3/\text{см}^3.$$

* Чтобы не расходовать много спирта, загрузка угля в секции 5 см длиной еще при сборке трубки производилась двумя навесками по 0,57 г, между которыми помещалась медная сетка. Это давало возможность анализировать половину угля в секции или, в случае необходимости, обе половины отдельно, причем на каждое определение расходовалось 100 см³ ректификата.

Таблица 3

$L_{см}$	$r_{см^3}$	$\theta_{мин}$	$C_0 v_{м\text{-}экв}$	$m_{м\text{-}экв}$	$C_0 r - m$	$\Sigma_{м\text{-}экв}$
			Серия IIb″			
20	37 37	29 29	1,11 1,11	0,24 снималась выходная кривая	0,87	0,92
35	114 107 *102 97 } 105	89 84 82 75 } 82	3,42 3,21 3,06 2,91	0,79 0,75 0,67 снималась выходная кривая	2,63 2,46 2,39	2,57 2,45 2,38
65	282 282 282 287 } 283	217 217 217 221 } 218	8,46 8,46 8,46 8,47	2,00 1,83 1,47 снималась выходная кривая	6,46 6,63 6,99	6,33 6,19 6,30
95	502 523 517 507 } 510	386 403 398 391 } 394	15,06 15,69 15,51 15,22	3,07 2,44 2,45 снималась выходная кривая	11,99 13,25 13,06	— 12,75 12,34
125	717 742 737 } 732	552 571 568 } 564	21,51 22,26 22,11	4,77 3,35 снималась выходная кривая	17,34 18,91	— 17,63
			Серия IIa″			
20	52	80	1,56	—	—	—
35	132	212	3,96	0,54	3,42	3,47
65	327	503	9,81	1,73	8,08	7,74
95	537	824	16,12	2,15	13,97	—
125	777	1 187	23,31	3,81	19,50	18,98
			Серия IIc″			
35	62	23	1,86	—	—	—
65	167	64	5,01	1,11	3,90	4,20
95	357	136	10,71	1,58	9,13	8,85
125	527	201	15,81	2,81	13,00	13,65
			Серия IIIb″			
35	187	144	1,87	0,18	1,69	1,55
65	462	356	4,62	0,48	4,14	4,01
95	817	629	8,17	0,71	7,46	6,97
125	1 107	850	11,07	1,04	10,03	8,81

Отсюда, в опыте, рассмотренном нами для примера, в жидкости, слитой через 1-й сливной кран (из 15-см трубки), будет содержаться: $15 \cdot 1{,}3 \cdot 0{,}906 \cdot 0{,}01 = 0{,}177$ м-экв кислоты, в следующем слое в 15 см — $15 \cdot 1{,}3 \cdot 0{,}906 \cdot 0{,}0195 = 0{,}345$ м-экв, и в последнем слое в 5 см — $5 \cdot 1{,}3 \cdot 0{,}906 \cdot 0{,}0243 = 0{,}143$ м-экв. Таким образом, общее количество

кислоты в жидкости, содержащейся в трубке m, будет равно 0,67 м-экв*. В этом опыте к моменту проскока было подано в трубку 102 см³ раствора. В них содержится: $C_0V = 0{,}03 \cdot 102 = 3{,}06$ м-экв кислоты. Разность $C_0V - m$ равняется 2,39 м-экв, что хорошо совпадает с количеством кислоты, сорбированной во всем слое угля $\Sigma = 2{,}38$ м-экв.

Такие вычисления были сделаны для всех опытов четырех серий. Результаты их приведены в табл. 3, в которой для иллюстрации воспроизводимости опытов для серии IIb″ приведены данные всех повторных измерений, которые делались в этом случае.

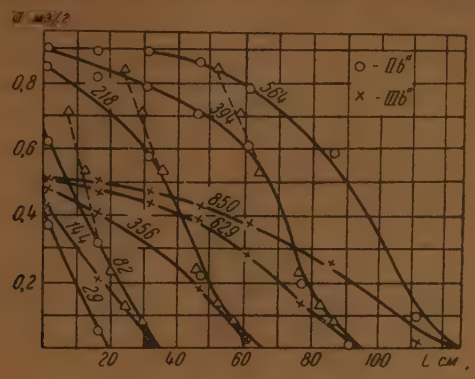


Рис. 6. Серия IIb″ — ○, серия IIIb″ — ×

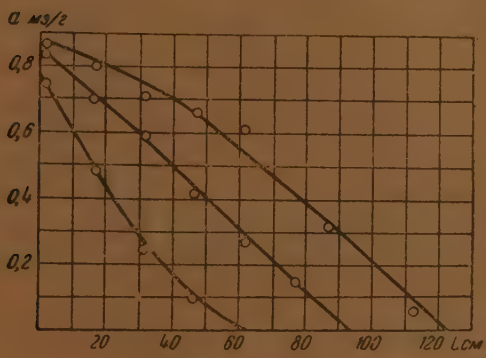


Рис. 7. Серия IIc″

Как видно, воспроизводимость определений θ и других величин довольно удовлетворительная. Отсутствие больших расхождений между величинами $(C_0V - m)$ и Σ дает нам возможность считать кривые распределения $a(L)$, изображенные на рис. 5, 6 и 7, удовлетворительно отображающими действительное распределение кислоты вдоль слоя угля к моменту проскока.

Обсуждение результатов

По данным табл. 3 и табл. 8 были построены кривые изменения времени защитного действия θ до проскока 0,0002 м-экв/см³ в зависимости от L и изменение времени защитного действия до проскока $0{,}5\,C_0$ ($\theta_{0,5}$), которое мы могли найти по выходным кривым рис. 1, 2 и 3. Для примера на рис. 8 изображены эти зависимости для серий

* В порах угля концентрация кислоты не такая же, как между зернами в данном месте слоя угля, но для учета содержания кислоты в трубке $\Sigma - m$ надо было исходить из одинаковых предпосылок расчета с теми, которые были сделаны при вычислении поправок на содержание кислоты в жидкости, смачивающей уголь (столбец 9, табл. 2).

IIa'' и IIb''. Там же изображены линии KL, где $K = \frac{a_0 \Delta}{C_0 \alpha} = \frac{\Gamma}{\alpha}$, так называемый коэффициент защитного действия, входящий в уравнение Шилова: $\theta = KL - \tau$ [4, 5], в котором τ — потеря времени защитного действия. K и τ должны быть постоянными в идеальном случае достижения постоянства скорости фронта, чего можно ожидать только при больших θ и L. В этом случае линия θ (L) должна сделаться прямой и отрезок, отсекаемый этой прямой на оси времен, должен равняться τ. На рис. 8 изображены эти прямые, проведенные по последним опытным точкам θ (L). Эти линии отсекли на оси ординат отрезки, соответствующие $\tau = 330$ и 200 мин., а угловые коэффициенты этих линий оказались соответственно равными 12,1 и 6,0. Эти значения превышают значение шиловских коэффициентов защитного действия равных в данных двух случаях: 11,2 и 5,6 мин/см.* В связи с этим оказалось, что величины τ, вычисленные как разности $KL - \theta$ при увеличивающихся L, дают ряд чисел, которые сначала растут и, не достигнув найденных графически значений τ, начинают уменьшаться.

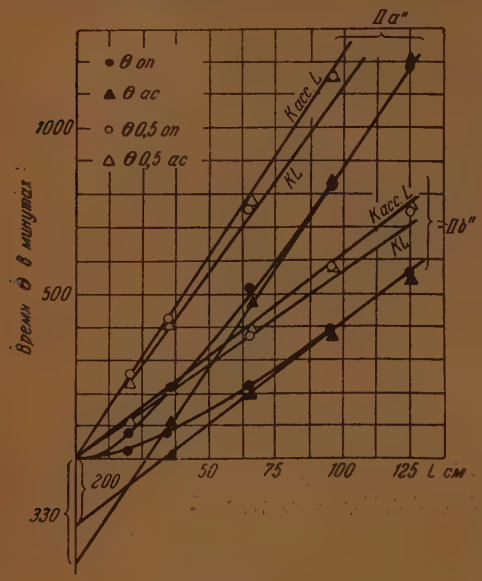


Рис. 8

Например, для серии IIb'' получился следующий ряд чисел:

k	L	θ	τ
5,6	20	29	83
5,6	35	82	114
5,6	65	218	146
5,6	95	394	138
5,6	125	564	136

То же получилось и для серии IIa''. Интересно, что точки $\theta_{0,5}$ ложатся для обеих серий выше линии KL, что говорит о большем угловом коэффициенте линий, построенных по этим точкам, чем угловой коэффициент K (по Шилову).

Эти угловые коэффициенты, обозначенные $K_{0,5}$, приведены в табл. 4 столбец 3 и сопоставлены с K (столбец 1).

Как видно, $K_{0,5}$ для IIa'' равняется 11,84 и для IIb'' 5,86, т. е. почти совпадают с найденными из опыта значениями угловых коэффициентов линий θ (L) и не соответствуют вычисленным из равенства

---

* a_0 вычислено по изотерме: $a_0 = \frac{1,48 \cdot 0,03}{0,03 + 0,0162} = 0,96$ м-экв/г,

откуда $\Gamma = \frac{0,96 \cdot 0,175}{0,03} = 5,6$.

$K = \frac{a_0\Delta}{C_0\alpha}$. Это говорит о том, что коэффициент защитного действия в наших опытах больше вычисленного по Шилову.

Причина этого заключается в том, что при малых коэффициентах Генри нельзя игнорировать сорбционной емкостью пространства между зернами угля, чем обычно пренебрегают в динамике сорбции газов, для которых коэффициент Генри очень велик (порядка 10^3—10^4) [6].

В наших опытах $\Gamma \sim 5$—10. Это требует введения поправок к уравнению Шилова, что может быть сделано следующим образом.

Обозначим полную сорбционную емкость всего слоя угля L при C_0 через $\varepsilon_{полн}$; неиспользованную к моменту проскока емкость через $\varepsilon_{неисп}$; полную сорбционную емкость пространства между углем при C_0 через $M_{полн}$ и неиспользованную к моменту проскока емкость этого пространства через $M_{неисп}$. Тогда введенное в трубку число м-экв к моменту проскока будет:

$$C_0\alpha S\theta = \varepsilon_{полн} + M_{полн} - (\varepsilon_{неисп} + M_{неисп}).$$

Так как $\varepsilon_{полн} = a_0\Delta SL$ и $M_{полн} = C_0 S_{эф} L$, где $S_{эф}$ — средняя площадь сечения, не занятая углем, то

$$C_0\alpha S\theta = a_0\Delta SL + C_0 S_{эф} L - (\varepsilon_{неисп} + M_{неисп}).$$

Отсюда $\theta = \frac{a_0\Delta}{C_0\alpha}L + \frac{S_{эф}}{S\alpha}L - \frac{\varepsilon_{неисп} + M_{неисп}}{C_0\alpha S}$. Обозначив последний член через τ и $\frac{S_{эф}}{S}$ через $\varkappa$ (доля свободного сечения), будем иметь:

$$\theta = \left(\frac{a_0\Delta}{C_0\alpha} + \frac{\varkappa}{\alpha}\right) L - \tau, \text{ или } \quad \theta = \left(k + \frac{\varkappa}{\alpha}\right) L - \tau.$$

Очевидно, асимптотическое значение коэффициента защитного действия $K_{ас} = K + \frac{\varkappa}{\alpha}$. Среднее значение $\varkappa$ для наших опытов равняется: $1 - \frac{\Delta}{\delta} = 1 - \frac{0{,}175}{0{,}38} = 0{,}54 \sim 0{,}5$* [9]

Для серий IIa'' и IIb'' $K_{ас}$ равны 12,2 и 6,1 мин см, что находится в разумном соотношении с найденными из опыта коэффициентами защитного действия и с $K_{0,5}$. То же имеет место и для других серий опытов (см. табл. 4).

Соответствия $K_{ас}$ и $K_{0,5}$ требует теория динамики соорбции газов Жуховицкого, Забежинского и Тихонова**.

В этой теории учитывается величина $\frac{\varkappa}{\alpha}L$ в отсчете времени, причем авторы указывают, что отбрасывание этого члена равносильно отсчету времени не от момента входа потока в начальный слой угля, а от момента прихода его в слой L. Это время θ' связано с временем θ равенством $\theta' = \theta + \frac{\varkappa}{\alpha}L$ [6,7]. По теории ЖЗТ $\theta_{0,5}$ должно рав-

---

* Если учитывать поры угля, то доля свободного сечения, занятая жидкостью, будет: $\frac{1-0{,}175}{1{,}86} = 0{,}906$. Однако жидкость в порах неподвижна, и мы полагали более правильным учитывать при расчете $\varkappa$ только пространство между зернами угля.

** Далее для краткости «теория ЖЗТ».

няться $K_{ac}L$ (точнее $K_{ac}L - \frac{\Gamma}{\beta}$ 0,308, где β — кинетический коэффициент. Член $\frac{\Gamma}{\beta}$ 0,308, обычно очень мал и может быть отброшен). В табл. 8 в столбце 5 приведены вычисленные по этому уравнению значения $\theta_{0,5ac}$ для всех серий опытов, которые не плохо согласуются с опытными $\theta_{0,5}$. На рис. 8 для серий IIa'' и IIb'' вычисленные $\theta_{0,5ac}$ отмечены треугольниками. Как видно, эти точки близки к положению точек $\theta_{0,5}$, найденных из выходных кривых, что создало большую уверенность в правильности расчета величины K_{ac}, сделанного нами.

Все это заставило нас детальнее изучить вопрос о соответствии полученных нами результатов с выводами теории ЖЗТ.

Эта теория требует совместимости процесса динамической сорбции со следующими основными уравнениям:

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial L} + D\varkappa \frac{\partial^2 c}{\partial L^2} = \frac{\partial a}{\partial \theta} + \varkappa \frac{\partial c}{\partial \theta} \text{ (уравнение баланса)}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial \theta} = \beta (c - y) \text{ (уравнение кинетики сорбции)}, \quad (2)$$

$$a = f(y) \text{ (изотерма сорбции)}. \quad (3)$$

Здесь L — расстояние от начала слоя угля, θ — время, D — коэффициент диффузии, β — кинетический коэффициент, зависящий от удельной скорости тока жидкости, от диаметра зерен угля и от коэффициента диффузии, C — средняя концентрация вещества на данном сечении слоя между зернами, y — равновесная концентрация с данным насыщением зерен a [6,7]. Для расчетов уравнение (1) упрощается тем, что член $D\varkappa \frac{\partial^2 c}{\partial L^2}$, выражающий продольную диффузию, отбрасывается, как незначительный при известных скоростях тока α. Введением времени $\theta' = \theta - \frac{\varkappa}{\alpha} L$ уравнение (1) преобразуется в уравнение $-\alpha \frac{\partial c}{\partial L} = \frac{\partial a}{\partial \theta'}$. В наших опытах продольная диффузия должна была играть совсем малую роль, так как D имеет порядок 10^{-5} [14]*. Отождествление времен θ и θ' в наших опытах недопустимо, что в дальнейшем учитывается нами.

Уравнение (2) есть приближенное соотношение, справедливое для случая, когда стадией, определяющей скорость сорбции, будет внешняя диффузия при условии ламинарности режима потока. Это уравнение проверялось Забежинским в условиях динамической сорбции газов одним зерном угля или слоем угля в одно зерно [10]. Было показано, что внешняя диффузия играет здесь основную, а внутренняя — дополнительную роль.

В условиях сорбции веществ из тока раствора это уравнение не подвергалось опытной проверке, однако есть основания полагать, что в этом случае внешняя диффузия играет более существенную

---

* Возможность отбрасывания члена $D\varkappa \frac{d^2u}{dL^2}$ определяется в безразмерном выражении его $A \frac{d^2u}{dx^2}$ величиной $A = \frac{\varkappa D \beta}{\alpha^2}$ (6), которая в наших опытах является величиной порядка: $\frac{0,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,003}{(0,02)^2} \sim 10^{-5}$. Здесь α выражена в см/сек и β в 1/сек.

роль, чем внутренняя, и что поэтому уравнение (2) будет более или менее удовлетворительно описывать кинетику сорбции веществ из тока растворов.

Основания эти следующие.

1. Режим потока жидкости при удельных скоростях 1—10 см/мин безусловно ламинарен, так как приведенное число Рейнольдса $Re' = \frac{d\alpha\gamma}{\eta}$ (d — диаметр зерна, γ — плотность среды, α — удельная скорость $\left(в \frac{см}{сек.}\right)$ и η — коэффициент вязкости) в условиях наших опытов $\sim \frac{0{,}2 \cdot 0{,}02 \cdot 1}{0{,}01} \sim 0{,}4$, т. е. лежит в области $Re' < 30$, в которой поток ламинарен [11].

2. Коэффициент диффузии уксусной кислоты очень мал и поэтому время, за которое может установиться стационарный режим сорбции, будет порядка $\sim \frac{\Delta^2}{D} \sim \frac{(0{,}1)^2}{10^{-5}} \sim 10^3$ (здесь Δ — путь диффузии — величина порядка радиуса зерна). Это время гораздо больше времени прохождения расстояния, отвечающего радиусу зерна $\left(\frac{d}{\alpha} \sim \frac{0{,}1}{0{,}02} \sim 5 \text{ сек.}\right)$, что должно обеспечивать постоянную концентрацию между зернами в данном месте слоя в течение того времени, за которое достигается стационарность процесса насыщения зерна. Оно значительно меньше времени, за которое может насытиться зерно, сорбирующее вещество из тока раствора. Следовательно, можно ожидать, что, хотя бы на протяжении некоторого времени, будет иметь место условие стационарности режима сорбции, чего требует уравнение (2).

3. Мы не имеем данных, характеризующих скорость проникновения растворенных веществ в зерно, но можно полагать, что эта скорость больше скорости подачи вещества к зерну, так как качественные опыты подтверждают это.

Так, при встряхивании зерен угля с раствором равновесие наступает гораздо быстрее, чем без встряхивания. Это различие особенно ясно выражено для сильно пористых углей.

4. Некоторые наши опыты по изучению скорости насыщения маленького слоя угля (к сожалению, не в одно зерно) говорят в пользу тех же соображений.

Для этих опытов брались навески угля ($d = 0{,}25$ см) по 0,57 г, помещались в секции в 2,5 см длиной и, так же как в условиях динамических опытов для серий IIa'', IIb'', IIc'' и III b'', через уголь пропускался раствор определенное время (10 или 20, или 50 мин. и т. д.), по истечении которого уголь быстро освобождался от избытка раствора, взвешивался мокрым и анализировался на содержание в нем CH_3COOH, как описано в динамических опытах*.

Результаты этих опытов изображены на рис. 9. Как видно, с ростом скорости тока жидкости скорость сорбции растет (от серии IIa'' к IIc'') и мало уменьшается, по крайней мере, в первой половине насыщения зерна. Все это говорит о лимитирующей роли внешней диффузии в начале сорбции растворенного вещества из тока раствора, так же как и из тока газовоздушной смеси. При больших временах скорость сорбции заметно уменьшается и процесс насыщения растягивается, о чем можно судить и по характеру кривых распределения a (L) (рис. 5, 6, 7), что заставляет предполагать заметное влияние диффузии в зерно в конце насыщения угля. Ориентировочный расчет кинетических коэффициентов по уравнению

* Вытекавшая за данное время жидкость содержала разное, но во всех случаях значительное количество кислоты.

$\beta = \dfrac{\dfrac{\Delta a}{\Delta\theta}}{C_0 - y}$ для начальных интервалов времени 10 и 20 мин. дал следующие результаты (C_0 принималось равной концентрации подаваемого раствора, а $y = 0$)

Серия	$\Delta\theta = 10$ мин.	$\Delta\theta = 20$ мин.
II a''	$\beta = 0{,}06$ 1/мин.	$\beta = 0{,}06$ 1/мин.
II b''	0,11 »	0,09 »
II c''	0,15 »	0,13 »
III b''	0,11 »	0,11 »

Эти величины отличаются по порядку в 10 000 раз от кинетических коэффициентов сорбции газов [10], что находится в соответствии с подобным же различием коэффициентов диффузии. Более точно най-

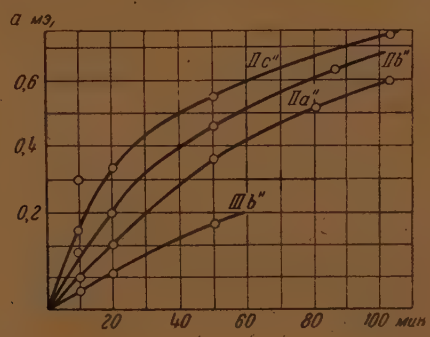


Рис. 9. Кинетика насыщения слоя угля длиной в 2,5 см

денные значения кинетических коэффициентов оказались естественно большими, чем вышеприведенные (см. табл. 6), чего и следовало ожидать.

Все сказанное позволяло предполагать, что наши опытные данные должны более или менее удовлетворительно укладываться в рамки количественных закономерностей теории ЖЗТ.

Одно из приближенных уравнений, выведенное авторами для случая линейных изотерм $\left(p = \dfrac{C_0}{y_1} = 0\right)$, имеет вид [6]:

$$\sqrt{\theta} = \sqrt{\frac{\Gamma}{\alpha}}\sqrt{L} - b\sqrt{\frac{\Gamma}{\beta}}, \text{где } b = f\left(\frac{C}{C_0}\right),$$ и требует линейности хода зависимости $\sqrt{\theta} = \varphi\sqrt{L}$.

Авторы указывают на то, что это уравнение должно быть хорошим приближением и для выпуклых изотерм и в этом случае должно удовлетворительно передавать зависимость времени защитного действия от всех переменных, кроме концентраций [6]. Мы испытали приложимость этого уравнения к нашим опытам и обнаружили, что для всех восьми серий опытов $\sqrt{\theta}$ действительно линейно изменяется с ростом $\sqrt{L}$. На рис. 10 для примера изображены 4 таких линии. В табл. 4 приведены угловые коэффициенты таких линий $\sqrt{K_1}$ и их квадраты K_1 и, кроме того, в столбце 6 приведены найденные графически величины

Таблица 4

Серии	K	K_{ac}	$K_{0,5}$	$\sqrt{K_1}$	K_1	$Б=b\sqrt{\frac{Г}{\beta}}$
I b''	3,88	4,38	4,55	2,37	5,62	5,5
IIb''	5,60	6,10	5,86	2,70	7,29	6,5
III b''	9,80	10,30	—	3,23	10,43	7,0
IV b''	12,20	12,70	12,62	3,54	12,53	7,5
II a''	11,20	12,20	11,84	3,74	13,98	7,8
II c''	2,80	3,05	2,80	1,77	3,13	5,6
II b'	5,60	6,10	5,80	2,70	7,29	8,0
II b'''	5,60	6,10	5,86	2,70	7,29	5,5

$Б=b\sqrt{\frac{Г}{\beta}}$. Из этой таблицы видно, что для серий IIIb'' и IVb'' K_1 практически совпадают с K_{ac} и $K_{0,5}$, чего требует теория, так как при малых C_0 изотерма сорбции CH_3COOH близка к линейной (область Генри). При больших C_0 K_1 становится больше K_{ac} и $K_{0,5}$, что связано с приближенностью этого уравнения для выпуклых изотерм.

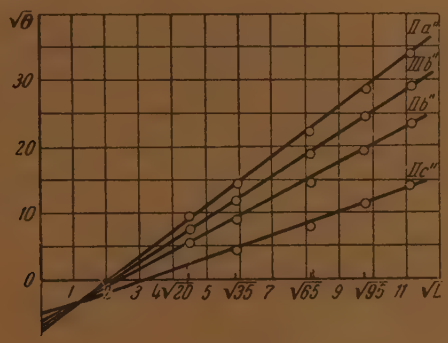


Рис. 10

Для серий IIb', IIb'' и IIb''', которые отличаются только диаметром зерен угля, значения K_1 совпадают, что должно иметь место, так как изотермы и гравиметрический вес для всех фуракций угля одинаковы.

Для этих серий должно иметь место:

$$Б_{IIb'}:Б_{IIb''}:Б_{IIb'''}=\frac{1}{\sqrt{\beta_{IIb'}}}:\frac{1}{\sqrt{\beta_{IIb''}}}:\frac{1}{\sqrt{\beta_{IIb'''}}}.$$

Действительно, величины $Б$ относятся, как $8:6,5:5,5=$ $=1,45:1,18:1$, а обратные величины корней квадратных из кинетических коэффициентов (см. табл. 6) относятся, как: $1,47:1,29:1$.

Так же хорошо совпадают требуемые теорией отношения

$$Б_{IIa''}:Б_{IIb''}:Б_{IIc''} \text{ и } \frac{1}{\sqrt{\beta_{IIa''}}}:\frac{1}{\sqrt{\beta_{IIb''}}}:\frac{1}{\sqrt{\beta_{IIc''}}}.$$

Первое равно: $7,8:6,5:5,6=1,40:1,16:1$, а второе — $1,47:1,16:1$.

Все это говорит о хорошем соответствии предпосылок теории ЖЗТ с условиями сорбции уксусной кислоты зерненым углем из тока раствора.

Наиболее совершенный вариант теории ЖЗТ, развитый авторами применительно к изотермам типа Лэнгмюра [7], дает возможность нахождения кинетических коэффициентов из динамических опытов и в первую очередь из выходных кривых.

Для этой цели мы воспользовались безразмерным графиком изолиний $f(x)$ при $\frac{C}{C_0}=u=\text{const}$ и $p=1$ (7, рис. 8) и подобным же графиком при $u=\text{const}$ и $p=3$ (7, рис. 16).

Нанесенные на этих рисунках изолинии были вычерчены в логарифмических координатах. На рис 11 изображены эти изолинии при $u=\text{const}$ и $p=1$. Затем по выходным кривым (рис. 1, 2 и 3) были получены соответствующие тем же значениям u времена θ при различных L.

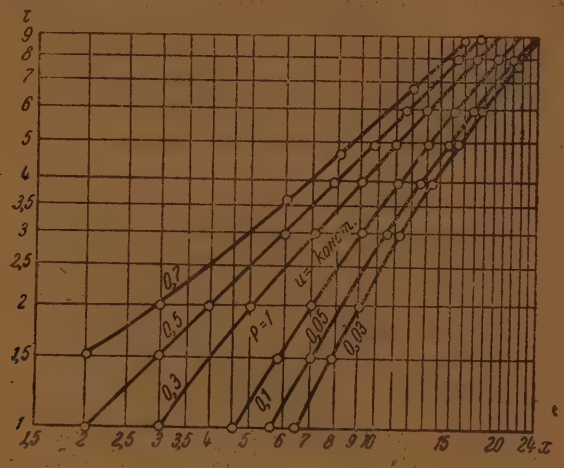


Рис. 11. Теоретическая зависимость t от x при $u=\text{const}$

По значениям θ вычислялись $\theta'=\theta-\frac{0,5}{\alpha}L$ и также в логарифмических координатах строились опытные изолинии $\theta'(L)$ при $u=\text{const}$. В табл. 5 приведен пример такого расчета для серии IIb'', сделанный по выходным кривым рис. 2.

Таблица 5

$L_{см}$ \ u	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
C	0,0009	0,0015	0,003	0,009	0,015	0,021
	Время $\theta-\frac{0,5}{\alpha}L=\theta'$ в минутах:					
20	32—10=22	36—10=26	48—10=38	84—10=74	110—10=100	150—10=140
35	88—17=71	100—17=83	130—17=113	165—17=148	209—17=192	240—17=223
65	232—32=200	250—32=218	275—32=243	332—32=300	375—32=343	424—32=392
95	400—47=353	412—47=365	440—47=393	510—47=463	555—47=508	624—47=577
125	600—62=538	612—62=550	635—62=573	690—62=628	732—62=670	800—62=738

На рис. 12 в логарифмических координатах нанесены изолинии $\theta'(L)$ при $u = \text{const}$

Для нахождения β было необходимо найти масштабы A и B перехода от безразмерных величин x и t к размерным величинам длины L и времени θ': $x = AL$ и $t = B\theta'$, а так как $x = \frac{\beta}{\alpha} L$ и $t = \frac{\beta}{\Gamma(1+p)} \theta'$ (7), то $A = \frac{\beta}{\alpha}$ и $B = \frac{\beta}{\Gamma(1+p)}$

Исходя из этих соотношений, масштабы A и B проще всего найти наложением размерных логарифмических изолиний $\theta'(L)$ при $u = \text{const}$ на изолинии теоретического

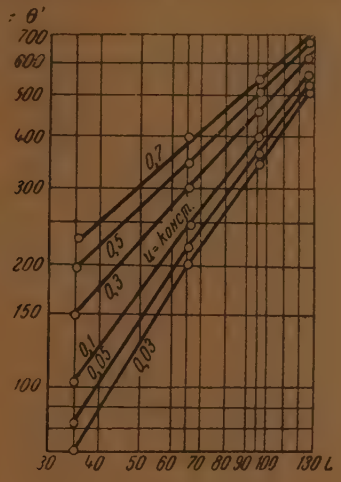


Рис. 12. Зависимость θ от L
Серия IIb''

графика так, чтобы совместились изолинии с одинаковыми u. При таком совмещении отношение абсцисс $\frac{x}{L}$ и ординат $\frac{t}{\theta'}$ сразу дают средние значения масштабов A и B для всей серии опытов. По A и B вычисляются β *.

Совмещение изолиний рис. 11 и 12, несмотря на несовпадение p, оказалось хорошим для всех линий с одинаковыми u, кроме линий с $u = 0{,}7$ (опытная лежит немного выше теоретической). Это имело место во всех сериях опытов, так что мы удовольствовались совмещением пяти линий с $u \leqslant 0{,}5$. Для серии IIb'' $\alpha = 0{,}20$, откуда $\beta = A\alpha = 0{,}20 \cdot 1 = 0{,}20$ 1/мин; $B = 0{,}019$, откуда $\beta = B\Gamma(1+p) = 0{,}019 \cdot 5{,}6 \cdot 2 = 0{,}21$ 1/мин.

Так были найдены β для всех серий опытов; результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Серия	Из выходных кривых								Из кривых распределений					
	x см/мин	C_0 мэ/см³	A	β	B	β	$\beta_{ср}$	Γ	p	A	β	B	β	$\beta_{ср}$
I b''	1	0,05	0,16	0,16	0,016	0,25	0,20	3,88	3,08	—	—	—	—	—
II b''	1	0,03	0,20	0,20	0,019	0,21	0,20	5,60	1,86	0,185	0,185	0,017	0,19	0,19
III b''	1	0,01	—	—	—	—	—	9,80	0,62	0,175	0,175	0,010	0,196	0,185
IV b''	1	0,005	0,18	0,18	0,010	0,24	0,21	12,20	0,31	—	—	—	—	—
II a''	0,5	0,03	0,27	0,135	0,011	0,125	0,13	5,60	1,86	0,175	0,14	0,008	0,09	0,12
II c''	2,0	0,03	0,125	0,25	0,026	0,29	0,27	5,60	1,86	0,12	0,24	0,085	0,28	0,26
II b'''	1	0,03	0,138	0,138	0,015	0,168	0,15	5,60	1,86	—	—	—	—	—
II b'	1	0,03	0,32	0,32	0,031	0,35	0,34	5,60	1,86	—	—	—	—	—

* Этот способ нахождения кинетических коэффициентов нам был указан А. А. Жуховицким и Я. А. Забежинским, за что мы выражаем им свою признательность.

Из этих данных можно найти зависимость β от α и d

Из отношения $\alpha^p_{IIa''} : \alpha^p_{IIb''} = \beta_{IIa''} : \beta_{IIb''}$ находим $p = 0{,}43$,

Из отношения $\alpha^p_{IIb''} : \alpha^p_{IIc''} = \beta_{IIb''} : \beta_{IIc''}$ находим $p = 0{,}60$,

Среднее значение $p = 0{,}52$

Из отношения $0{,}325^m : 0{,}25^m = \beta_{IIb''} : \beta_{IIb'}$ находим $m = 1{,}09$,

Из отношения $0{,}25^m : 0{,}15^m = \beta_{IIb'''} : \beta_{IIb''}$ находим $m = 1{,}03$,

Среднее значение $m = 1{,}06$

Следовательно, $\beta = E \dfrac{\alpha^{0,52}}{d^{1,06}}$, где E имеет среднее значение 0,045, или 0,0063 (если α выражать в $\dfrac{см}{сек}$ и β в $\dfrac{1}{сек}$).

Эта форма зависимости аналогична найденной Забежинским для кинетических коэффициентов сорбции газов [10, 6].

Величина E в наших опытах, конечно, во много раз меньше, чем в подобном уравнении для сорбции газов, что очевидно, обусловлено гораздо меньшими значениями коэффициентов диффузии растворенных веществ.

Для дальнейшего изучения динамики сорбции из растворов было существенно установить возможность нахождения кинетических коэффициентов не из выходных кривых, а из кривых распределения $a(L)$, что мы и попытались сделать, также исходя из теории ЖЗТ.

Для этого мы строили в логарифмических координатах изолинии $t(x)$ при $\varphi = \dfrac{y}{C_0} = \text{const}$ и $p = 1$ по кривым рис. 9 в работе ЖЗТ [7], которые изображены на рис. 13. Затем для тех же значений φ были вычислены значения y и по изотерме

$$a = \frac{1{,}48\ y}{0{,}0162 + y}$$

— соответствующие значения a. Затем по кривым $a(L)$ рис. 5, 6 и 7 находили соответствующие значения L для данных a и θ. По этим значениям θ вычислялось $\theta' = \theta - \dfrac{0{,}5}{\alpha} L$. В табл. 7 приведен пример такого расчета для серии IIb'' (по рис. 6).

По данным табл. 7 на рис. 14 изображены изолинии в логарифмических координатах. При наложении их на линии рис. 13 оказалось, что хорошо совмещаются первые четыре изолинии, а изолиния при $\varphi = 0{,}5$ опытного графика идет выше соответствующей теоретической кривой. Это имело место для всех серий опытов. Очевидно, в конечной стадии насыщения зерен угля имеют место отклонения от теории ЖЗТ. Наложением линий при $\varphi \leqslant 0{,}3$ были найдены масштабные коэффициенты A и B для четырех серий опытов (в правой части табл. 6), вычислены кинетические коэффициенты, оказавшиеся практически совпадающими с найденными из выходных кривых, что видно из табл. 6.

Зная все важнейшие константы, от которых зависит динамика сорбции: Γ, p, β, α, d, C_0, C, мы могли на основании теории ЖЗТ вычислить уравнения асимптот для кривых $\theta(L)$, что особенно существенно, так как позволяет предсказывать ход этой зависимости при значительных временах.

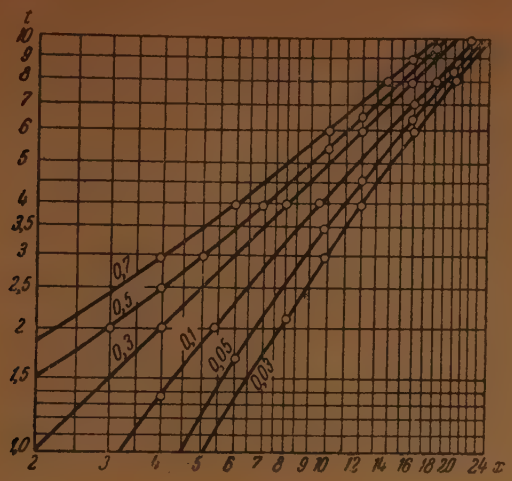


Рис. 13. Теоретическая зависимость t от x при V=const

В теории ЖЗТ уравнение асимптоты получается из уравнения волны $u(x, t) = \omega^{-1}(x - \sigma t - \eta_0)$, которое после преобразований может быть записано так [7]:

$$x = \sigma t - \ln 2 + 1 + \frac{\sigma}{\sigma - 1}\left[\frac{1}{\sigma}\ln 2(1 - u) - \ln 2\, u\right], \text{ где } \sigma = 1 + p.$$

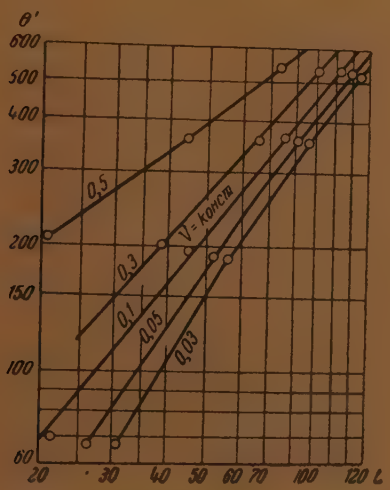


Рис. 14. Зависимость θ' от L. Серия IIb' V= const

Подставляя вместо безразмерных соответствующие размерные величины и значение постоянной $-\ln 2 + 1 = 0{,}308$, получим:

$$\frac{\beta}{\alpha} L = \frac{\sigma\theta'\beta}{\Gamma(1 + p)} + 0{,}308 + \frac{\sigma}{\sigma - 1}\left[\frac{1}{\sigma}\ln 2\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) - \ln 2\,\frac{C}{C_0}\right].$$

Таблица 7

v	0,03		0,05		0,1		0,3		0,5	
a $\frac{\text{м-экв.}}{\text{г}}$	0,078		0,13		0,23		0,53		0,71	
θ мин	$L_{см}$	θ' мин	$L_{см}$	θ' мин	$L_{см}$	θ' мин	$L_{см}$	θ' мин	$L_{см}$	θ' мин
29	15,5	21	13	23	9	25	—	—	—	—
82	30	67	27	68	21	70	6	79	—	—
218	55	191	51	193	45,5	195	37	200	21	209
394	85	351	80,5	354	77,0	355	64	362	45	371
564	114	507	110	509	104	512	89	519	71	526

Так как $\theta = \theta' + \frac{\varkappa}{\alpha} L$, то окончательно будем иметь:

$$\theta = \left(\frac{\Gamma}{\alpha} + \frac{\varkappa}{\alpha}\right) L - \frac{\Gamma}{\beta} \left\{0{,}308 + \frac{\sigma}{\sigma - 1}\left[\frac{1}{\sigma} 2{,}3 \lg 2 \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) - 2{,}3 \lg 2 \frac{C}{C_0}\right]\right\}.$$

Воспользовавшись этим уравнением, мы вычислили уравнения асимптот для каждой серии наших опытов, взяв значения величин из табл. 6 (концентрация «проскока» C во всех расчетах принята равной 0,0002 м-экв/см³).

Получились следующие уравнения:

I b'' . . . . . $\theta_{ac} = 4{,}38\ L - 134$
II b'' . . . . . $\theta_{ac} = 6{,}10\ L - 205$
III b'' . . . . . $\theta_{ac} = 10{,}3\ L - 481$
IV b'' . . . . . $\theta_{ac} = 12{,}7\ L - 798$
II a'' . . . . . $\theta_{ac} = 12{,}2\ L - 315$
II c'' . . . . . $\theta_{ac} = 3{,}05\ L - 152$
II b' . . . . . $\theta_{ac} = 6{,}10\ L - 273$
II b''' . . . . . $\theta_{ac} = 6{,}10\ L - 123$

Обращает на себя внимание соответствие графически найденных величин τ для серии IIa'' и IIb'' (200 и 330) вычисленным из асимптотических уравнений.

Вычисленные по соответствующим уравнениям θ_{ac} приведены в табл. 8 (столбец 3), причем видно, что при больших временах θ_{ac} и θ (опытные) (столбец 4) почти во всех случаях довольно удовлетворительно сближаются. На рис. 8 для серий IIa'' и IIb'' вычисленные θ_{ac} изображены квадратами. Как видно, в основном они правильно определяют направление и рост величины времени защитного действия (при больших θ и L).

В некоторых случаях обнаруживается тенденция вычисленных θ_{ac} обгонять опытные значения θ. Причина этого может заключаться в том, что последняя стадия насыщения зерен угля растягивается во времени, однако она может скрываться также и в неточностях, принятых для расчета величин Γ, $\varkappa$, β и C. Учитывая сказанное, следует считать хорошим предсказание хода асимптотической зависимости $\theta(L)$, которое дает теория ЖЗТ.

Таблица 8

Серия	L см	θ_{ac}	θ (опытн.)	$\theta_{0,5ac}$	$\theta_{0,5}$ (опытн.)
I b″	35	9	63	141	144
	65	151	140	279	250
	95	282	258	410	315
	125	414	433	542	555
II b″	35	8	75	204	205
	65	191	221	387	376
	95	375	391	571	570
	125	557	568	753	740
III b″	35	—121	144	—	—
	65	+189	356	—	—
	95	498	629	—	—
	125	807	850	—	—
IV b″	20	—544	56	235	220
	35	—353	139	426	390
	65	+ 27	375	806	805
	95	+408	699	1187	1164
II a″	35	112	203	417	425
	65	478	520	783	750
	95	844	827	1153	1145
	125	1210	1187	—	—
II c″	35	—45	21	101	85
	65	+46	69	192	180
	95	138	119	284	250
	125	229	224	375	345
II b′	35	— 60	60	201	
	65	+123	162	384	345
	95	307	306	568	530
	125	489	468	740	705
II b‴	35	90	106	208	192
	65	274	264	393	364
	95	457	431	575	560
	125	639	605	757	715

Мы попытались построить теоретически выходные кривые и кривые распределения. На рис. 2 треугольниками нанесены вычисленные точки выходных кривых при $L=35,65,95$ серия II b″.

Вычисление делалось так.

При $L=35$ см безразмерная длина $X=AL$ будет $0,20\cdot 35=7$. По рис. 11 находим соответствующее безразмерное время t для $u=0,05$. Оно равно 1,5. Отсюда $\theta'=\frac{t}{B}=\frac{1,5}{0,019}=79$ мин, $\theta=79+\frac{0,5}{1}\cdot 35=96$ мин. Против этого времени на рис. 2 отложено $C=uC_0=0,05\cdot 0,03=0,0015$. Затем то же сделано для других u и для других опытов. Из рис. 2 видно удовлетворительное совпадение теоретических выходных кривых с опытными.

На рис. 6 треугольниками отмечены точки теоретически вычисленных кривых распределения для тех же опытов серии IIb''. В этом случае вычисление делалось следующим образом. При $L=35$ см $\theta=82$ мин., $\theta'=82-\frac{0,5}{1}\cdot 35=65$ мин. Безразмерное $t=B\theta'=0,017\cdot 65=1,1$. По рис. 13 находим соответствующую безразмерную длину x при $v=0,03$. Она равна 5,3. Отсюда $L=\frac{x}{A}=\frac{5,3}{0,185}=29$. Против $L=29$ см на рис. 6 нанесено соответствующее значение $a=0,078$ м-экв/г и т. д.

Как видно из рис. 6, теоретические кривые a (L) примерно до $^2/_3$ насыщения угля довольно хорошо совпадают с опытами, но в последней трети (при больших a) они идут выше теоретических, что яснее всего говорит о земедленном темпе насыщения зерен угля в конце этого процесса. Однако во всем процессе насыщения, очевидно, главную роль все же играет начальная стадия, в которой лимитирующая роль принадлежит внешней диффузии.

Из изложенного следует, что теория ЖЗТ хорошо описывает наиболее существенные закономерности процесса сорбции уксусной кислоты из тока раствора. Основные предпосылки этой теории, повидимому, хорошо соответствуютслучаям сорбции веществ из тока раствора крупнопористым углем.

Выражаем благодарность А. А. Жуховицкому и Я. Л. Забежинскому за обсуждение ряда вопросов и ценные советы

Л. А. Мартыненко, Л. М. Войтко и Т. Г. Боголюбовой выражаем благодарность за помощь при выполнении этой работы.

Выводы

1. Изучена динамика сорбции CH_3COOH из водных растворов на крупнопористом угле.

2. Исходя из теории динамики сорбции Жуховицкого, Забежинского и Тихонова найдены кинетические коэффициенты сорбции кислоты на угле и установлена их зависимость от скорости тока раствора и от диаметра зерен угля. Расчет на основании этих данных асимптотического хода зависимости времени защитного действия от длины слоя угля дает для больших времен хорошо согласующиеся с опытными данными результаты.

Краснодарский
педагогический и учительский институт
Краснодар

Поступила
27. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вознесенский, Физико-химические процессы очистки воды, ОНТИ, 1934.
2. Кржиль, Исследование и оценка технических адсорбционных веществ, 1933.
3. Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова, Ж. О. Х., 8, 403, 1936.
4. Н. Шилов, Л. Лепинь и С. Вознесенский, ЖРФ-ХО, 61, 1116, 1929.
5. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935.
6. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. хим., 19, 253, 1945.
7. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, Журн. физ. хим., 20, 1113, 1946.
8. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и Д. С. Соминский, Журн. физ. хим., 13, 303, 1939.
9. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Веничкина, Журн. физ. хим., 15, 174, 1941.
10. Я. Л. Забежинский, Журн. физ. хим., 17, 32, 1943.
11. Я. Л. Забежинский, Журн. физ. хим., 13, 1858, 1939.
12. E. Wicke, Koll. Z., 86, 167, 295, 1939; 93, 129, 1940.
13. О. М. Тодес, Журн. прикл. хим., 18, 591, 1945.
14. Справочник физико-химич. и технологич. величин, VII, стр. 256.

АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ. III

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ ДИФЕНИЛАМИН — ВОЗДУХ.

Г. Л. Старобинец, А. В. Памфилов, Г. Г. Девятых, Г. А. Лазерко

Изменение термодинамической активности растворов жирных кислот в дифениламине с концентрацией существенно иное, чем растворов спиртов [1]. Это различие находит свое выражение как в различной форме кривых: коэффициент термодинамической активности — молярная доля растворенного вещества (f_2—N_2), так и в форме кривых: понижение точки замерзания раствора — молярная доля растворенного вещества (θ—N_2). Это видно, например, из рис. 1, где приведены кривые θ—N_2

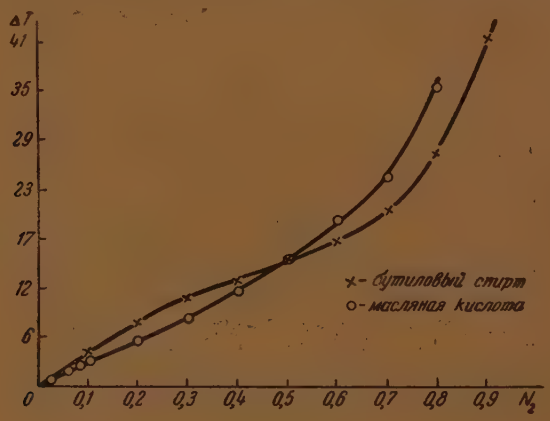


Рис. 1.

для бутилового спирта и масляной кислоты. В этом графике данные для бутанола взяты из нашей предыдущей работы. Поэтому можно ожидать различия в структуре адсорбционных слоев. Данная работа проведена в экспериментальном отношении и в отношении обработки материала вполне аналогично предыдущей. Оттененное нами ранее различие в ходе кривых $\Delta\sigma$—N_2 и $\Delta\sigma$—a_2 с некоторыми видоизменениями, обусловленными особенностями данных систем, имеет место и в данном случае. Кривые охлаждения бинарных смесей дифениламин — жирная кислота показывают отсутствие заметного химического взаимодействия между компонентами. Это же следует и из литературных данных о незначительной химической активности ароматических аминов, дающих даже с сильными неорганическими кислотами нестойкие соединения.

Нами применены следующие реактивы: дифениламин — препарат Кальбаума «для аналитических целей»; масляная, изовалериановая кислоты — препараты Кальбаума; изокапроновая — препарат «Гослаборснабжение»— они очищались перегонкой. Олеиновая — препарат Института чистых химических реактивов подвергалась трехкратной разгонке в вакууме при 15 мм. Чистота полученных продуктов проверя-

Таблица 1

Дифениламин — пропионовая кислота

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	$\Gamma \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$	S Å²
0,0536	1,75	0,965	0,0273	1,3	0,7	236
0,1010	3,35	0,934	0,0411	2,2	2,1	79
0,1440	4,35	0,915	0,0477	3,2	3,0	55
0,1840	5,30	0,898	0,0526	4,2	3,3	50
0,2530	7,65	0,858	0,0623	5,2	4,3	38
0,3120	9,90	0,821	0,0696	6,5	4,5	37
0,4030	12,55	0,781	0,0715	8,2	5,4	31
0,4750	15,25	0,743	0,0806	10,3	5,5	30

Таблица 2

Дифениламин — масляная кислота

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	$\Gamma \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$	S Å²
0,0267	0,9	0,982	0,0143	—	—	—
0,0618	1,9	0,962	0,0235	—	—	—
0,0941	2,6	0,948	0,0282	—	—	—
0,100	3,1	0,939	0,0311	2,6	1,9	89
0,200	5,6	0,893	0,0428	5,2	4,0	41
0,300	8,4	0,845	0,0507	7,3	4,9	34
0,400	11,6	0,795	0,0572	9,0	5,4	31
0,500	15,6	0,738	0,0630	10,7	6,4	25
0,600	20,2	0,679	0,0672	11,7	7,0	24
0,700	25,4	0,621	0,0708	12,6	7,4	22
0,800	36,5	0,520	0,0753	13,9	7,4	22

Таблица 3

Дифениламин — изовалериановая кислота

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	$\Gamma \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$	S Å²
0,0377	1,40	0,972	0,0230	1,7	1,8	92
0,0726	2,70	0,946	0,0372	3,2	3,2	52
0,1052	3,20	0,937	0,0411	5,5	3,6	46
0,1355	3,50	0,931	0,0428	6,4	4,3	38
0,1638	4,70	0,909	0,0491	7,1	5,0	33
0,2152	5,90	0,888	0,0547	8,3	5,7	29
0,2809	6,60	0,875	0,0612	10,5	6,1	27
0,3853	11,50	0,797	0,0744	11,2	6,0	28

лась измерением температуры плавления, коэффициента преломления и поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение растворов измерялось при температуре 54° С.

Полученные экспериментальные данные: Δσ — понижение поверхностного натяжения, θ — понижение точки замерзания раствора, и вычисленные значения: a_1 — активность растворителя, a_2 — активность растворенного вещества, Γ — адсорбция, S — площадь, занимаемая молекулой адсорбированного вещества на поверхности раздела, даны в табл. 1—5.

Таблица 4

Дифениламин — изокапроновая кислота

N_2	θ	a_1	a_2	Δσ	$\Gamma \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$	S Å²
0,0635	1,80	0,964	0,0274	4,2	1,4	118
0,1188	4,00	0,922	0,0435	5,5	2,0	83
0,1683	4,80	0,907	0,0481	6,7	2,1	79
0,2125	6,30	0,881	0,0546	7,2	2,0	83
0,2522	7,70	0,857	0,0598	7,7	2,2	75
0,2821	8,80	0,839	0,0634	8,2	2,3	72
0,3207	9,50	0,827	0,0654	8,4	2,2	75
0,3505	10,20	0,816	0,0673	8,6	1,9	87

Таблица 5

Дифениламин — олеиновая кислота

N_2	θ	a_1	a	Δσ	$\Gamma \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$	S Å²
0,0154	0,70	0,986	0,0134	4,0	0,9	180
0,0246	1,10	0,978	0,0201	5,1	1,8	127
0,0388	1,30	0,974	0,0230	6,0	1,4	118
0,0580	2,20	0,956	0,0332	6,4	1,8	92
0,1450	3,90	0,924	0,0484	8,1	1,8	92
0,2720	7,00	0,869	0,0631	9,3	2,3	72

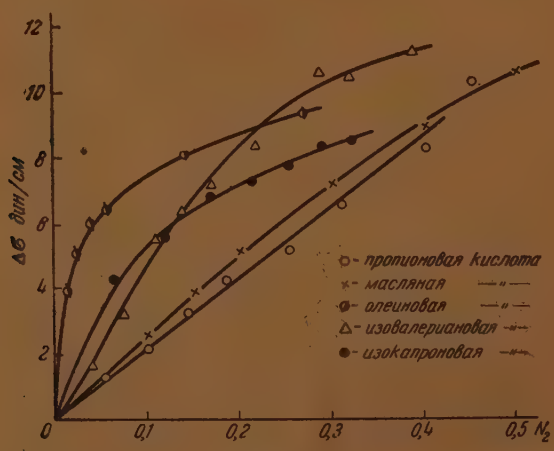


Рис. 2.

Адсорбция вычислялась из уравнения Гиббса

$$\Gamma = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a_2}$$

по кривым $\Delta\sigma - a_2$ (рис. 2—3).

Кривые $\Delta\sigma - N_2$ все имеют нормальный ход. Кривые $\Delta\sigma - a_2$ трех низших кислот обнаруживают S-образный изгиб. Измерения поверхностного

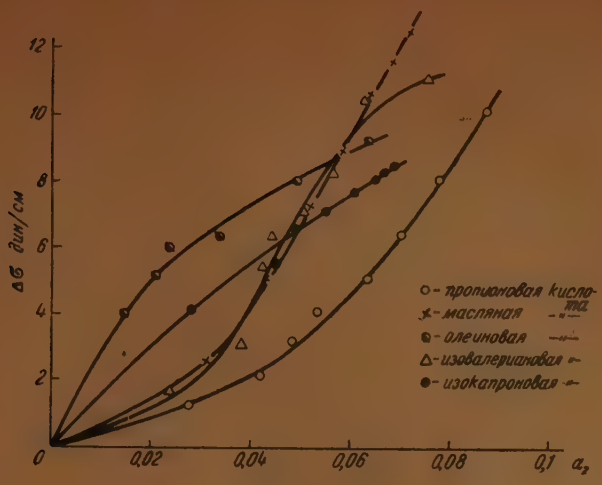


Рис. 3.

натяжения для четырех кислот были проведены до N_2=0,3—0,5. Для масляной кислоты эти измерения были проведены во всем интервале концентраций. Предельная адсорбция для масляной кислоты была рассчитана непосредственно из уравнения Гиббса. Для изопропионовой и изовалериановой кислот она определялась по кривым $\Delta\sigma$—S (рис. 4).

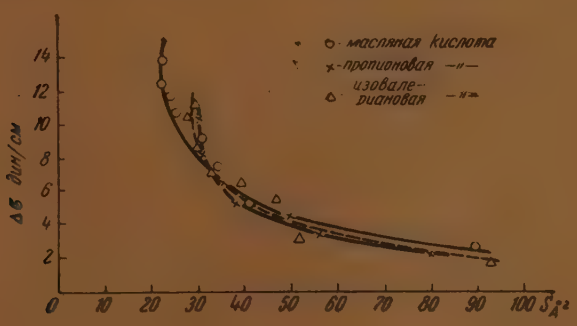


Рис. 4.

Минимальные площади, занимаемые молекулами трех кислот, в насыщенном адсорбционном слое равны 22—27 Å². Таким образом, можно считать, согласно Лэнгмюру, что молекулы этих кислот в насыщенном адсорбционном слое ориентированы вертикально. Кривые $\Delta\sigma$—a_2 этих кислот имеют S-образный изгиб, свидетельствующий, согласно представлению, развитому Фрумкиным [2], о взаимодействии цепей вертикально ориентированных молекул. Кривые $\Delta\sigma$—S изокапроновой и олеиновой кислот обрываются при низких значениях $\Delta\sigma$ из-за неполной растворимости этих веществ в дифениламине. Зависимость адсорбции от концентрации у этих кислот в исследуемой области может быть описана уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{a_2}{a_2 + \alpha}.$$

Константы насыщенного адсорбционного слоя, вычисленные из этого уравнения:

$$\Gamma_\infty = 5{,}7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}; \quad S_\infty = 29\ \text{Å}^2 \text{ для изокапроновой кислоты и}$$

$$\Gamma_\infty = 5{,}0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}; \quad S_\infty = 33\ \text{Å}^2 \text{ для олеиновой кислоты.}$$

Таким образом, все пять кислот на исследуемой границе раздела дают адсорбционные слои с «нормальными» значениями Γ_∞ и S_∞. Как показано в предыдущей статье, спирты в дифениламине дают адсорбционные слои, константы которых сильно отличаются от «нормальных ($S_\infty = 7$—$8\ \text{Å}^2$, $\Gamma_\infty = 24$—$26 \cdot 10^{-10} \frac{\text{г моль}}{\text{см}^2}$ для этилового и изопропилового спиртов). Данные о поляризации спиртов и кислот [3] в малополярных растворителях позволяют, как нам кажется, наметить зависимость между поляризацией и адсорбцией. Именно эти соотношения обуславливают, мы думаем, различие величин адсорбции. Поляризация этилового спирта в бензоле имеет максимум, соответствующей молярной доле спирта $N_2 \approx 0{,}3$. При переходе к спиртам с более длинной углеводородной цепью максимум поляризации у всех спиртов уменьшается и смещается в сторону больших концентраций. Анализ рассчитанных нами значений адсорбции показывает, что изменение величины адсорбции в зависимости от N_2 в гомологическом ряду спиртов имеет примерно такой же ход: при переходе от этилового спирта к высшим гомологам предельное значение адсорбции уменьшается и смещается в сторону больших концентраций.

Значения коэффициента активности растворенного вещества $f_2 = \frac{a_2}{N_2}$ показывают, что быстрое изменение ассоциации с концентрацией имеет место до молярной доли, соответствующей максимальному значению адсорбции и, вероятно, максимальному значению поляризации. Смайс [3] принимает, что в разбавленных бензольных растворах уксусная кислота ассоциирована в двойные молекулы таким образом, что диполи карбоксильных групп взаимно уничтожаются, давая суммарный эффект, практически равный нулю. Аналогичная структура вытекает и из представлений о водородной связи [4]. В этиловом эфире уксусная кислота находится в виде двойных и одиночных молекул.

Подобное равновесие, смещенное в сторону образования более сложных молекул, повидимому, имеет место у растворов жирных кислот в дифениламине, так как дипольный момент дифениламина при 54° С почти равен дипольному моменту этилового эфира. Следует учесть, что дипольный момент дифениламина заэкранирован фенильными группами, что в известной мере ослабляет взаимодействие между диполями кислот и диполями растворителя. Изменение коэффициента активности изученных кислот с концентрацией говорит о сильной ассоциации кислот в дифениламине. Таким образом, есть основания считать, что диполи карбоксильных групп в дифениламине имеют тенденцию ориентироваться антипараллельно. Быстрое изменение ассоциации с концентрацией имеет место до $N_2 \approx 0{,}1$, когда адсорбционный слой далек от насыщения. Строение поверхностного слоя, поляризация и термодинамическая активность (коэффициент термодинамической активности), являясь функциями внутреннего строения растворов, находятся во взаимной связи.

Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение растворов пропионовой, масляной, изовалериановой, изокапроновой и олеиновой кислот в дифениламине вблизи температуры плавления дифениламина.

2. Определены понижения точки замерзания изученных растворов и рассчитана термодинамическая активность его компонентов.

3. По кривым $\Delta\sigma - a_2$ с помощью уравнения Гиббса рассчитана адсорбция жирных кислот на границе дифениламин — воздух. Рассчитаны константы насыщенных адсорбционных слоев.

Белорусский университет
Институт химии
Минск

Поступила
20. X. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов, Г. Л. Старобинец, Журн. физ. хим., **22**, 1072, 1948.
2. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., **116**, 466, 1925.
3. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, стр. 219, 1937.
4. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, стр. 325, 1946.

К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК

I. О ПОВЕРХНОСТНОМ ДАВЛЕНИИ МАСЛЯНЫХ ПОЛИСЛОЕВ

Я. Б. Арон и Я. И. Френкель

Адсорбирующиеся, или поверхностно-активные вещества, как известно, образуют на поверхности раздела фаз мономолекулярные адсорбционные слои, которые ведут себя при большом разрежении как двухмерный газ, оказывая упругое сопротивление уменьшению занимаемой ими площади. Оказываемое ими поверхностное давление в известных пределах сжатия слоя подчиняется уравнению, являющемуся двухмерным аналогом уравнения Клапейрона для газов. Выше этого предела (при большом сжатии) мономолекулярные адсорбционные слои могут, в зависимости от степени сжатия, обладать либо структурной вязкостью, либо упруго-пластическими и даже упруго-хрупкими свойствами.

Ряд веществ, в частности масла, также образует на поверхности воды пленки, представляющие собой слои полимолекулярной толщины. Можно было бы ожидать, что поведение данных веществ в состоянии подобных толстых пленок ничем не будет отличаться от их поведения в объемном жидком состоянии. Так, теоретически, сжатие такого слоя должно было бы приводить лишь к его утолщению без появления измеримого поверхностного давления. Однако экспериментальные данные по полимолекулярным пленкам, содержащиеся в основном в работах Гаркинса с сотрудниками [1], а также Де-Хааса [2], показывает, что это не так: хотя изотермы их поверхностного давления отличаются от аналогичных кривых для мономолекулярных слоев, тем не менее их поверхностное давление в значительном интервале сжатия существенно отклоняется от нуля.

Термодинамическая теория полимолекулярных слоев была развита впервые А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками [3]. По этой теории, экспериментально подтвержденной исследованиями элементарного акта флотации, для таких пленок может существовать определенный интервал неустойчивых толщин. При достижении этого предела устойчивости дальнейшее сжатие пленки не приводит к утолщению, а происходит ее самопроизвольный прорыв; при этом толстая пленка скачком распадается на визуально обнаруживаемые на поверхности две фазы: устойчивый мономолекулярный адсорбционный слой и многочисленные микрокапельки, в которые собирается избыток жидкости. Этот процесс совершенно аналогичен процессу конденсации пара в жидкость.

Экспериментальное подтверждение этой теории для полислоев различных органических веществ на жидких подкладках имеется в работах Гаркинса и его сотрудников. Так, Гаркинс и Морган [4] отмечают, что слои ряда из исследовавшихся ими веществ оказываются видимыми в сильном свете, почти параллельном поверхности; причем слой в этих условиях представляется состоящим из множества светящихся чешуек. Авторы приписали это явление кристаллической структуре соответствующих полислоев, которые, по их мнению, являются твердыми. Позже, Фоукс, Мейерс и Гаркинс [5] путем ультрамикроскопического исследования смешанных пленок, образованных жирными органическими кислотами с добавкой минерального масла, доказали существование в таких пленках в определенном интервале давлений микроскопических масляных линзочек.

По нашему мнению наличие области неустойчивых толщин полислоев должно играть важную роль в явлениях смазочного действия масел и экспериментальное подтверждение этой схемы поведения у таких веществ может дать объяснение природы маслянистости.

По этим мотивам мы и предприняли исследование условий устойчивости полимолекулярных масляных пленок. Настоящее сообщение посвящено изучению их поверхностного давления.

Методика измерений

Измерения поверхностного давления пленок производились по методу крутильных поверхностных весов Адама и Джессопа [6]. Конструкция аппарата, если не считать отдельных деталей, в основном заимствована из работы Адама и Гардинга [7].

В этот аппарат внесены также дополнения для измерения, одновременно с поверхностным давлением, структурно-механических свойств пленок по методу Шютта Роде [8, 9] в том виде, как это описано Трапезниковым [10]. Результаты этих исследований будут служить темой отдельного сообщения.

Объектами исследований из веществ, дающих мономолекулярные слои, были пальметиновая, олеиновая и миристиновая кислоты («Кальбаум»), а пленкообразователями, дающими толстые слои, служили различные масла: отработанный (негодный) автол, медицинское и окисленное касторовые масла, непо-

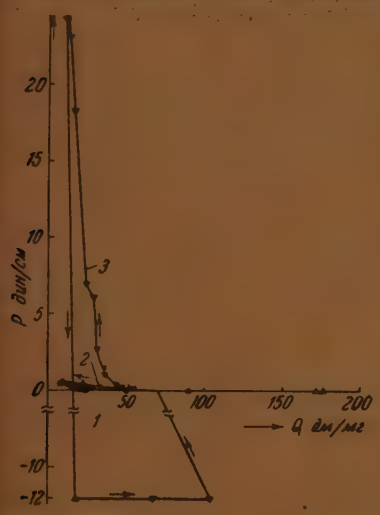


Рис. 1. *1*, *2* — неполярное и медицинское вазелиновые масла; *3* — олеиновая кислота в неполярном вазелиновом масле

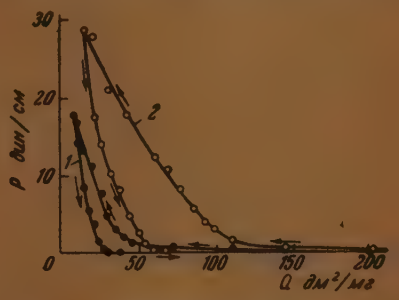


Рис. 2. Отработанный автол. t — 24° С. *1* — свежий слой; *2* — после старения 19 час.

лярное медицинское и техническое (марки МВП) вазелиновые масла, а также фенантрен.

Вода, во всех случаях служившая подкладкой, была дестиллированная — из обычного куба, что, несомненно, являлось существенным дефектом наших опытов и в значительной степени, повидимому, объясняло недостаточную воспроизводимость их результатов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Упомянутые выше органические кислоты были использованы нами в качестве эталонов. По изотермам их поверхностного давления была произведена градуировка прибора. Эти кривые дали удовлетворительное совпадение с тем, что описано для этих веществ в литературе.

После этого мы считали возможным производить опыты и с маслами, которые не принадлежали к числу исследовавшихся ранее веществ. Экспериментальные результаты для масляных пленок, а также для фенантрена, выраженные в виде кривых поверхностное давление — площадь, приходящаяся на мг вещества, представлены на рис. 1, 2, 3, 4.

Кривые *1* и *2* на рис. 1 являются изотермами поверхностного давления неполярного и технического (МВП) вазелиновых масел. Обе кривые практически совпадают почти на всем протяжении с осью абсцисс, обнаруживая отличное от нуля поверхностное давление лишь при очень больших сжатиях. Другими словами, эти масла ведут себя в пленочном состоянии, как и предполагалось, подобно обычной жидкости в объемном состоянии, т. е. сжатие ведет к утолщению слоя без изменения его поверхностного давления.

На рис. 2 изображены изотермы для отработанного автола, полученные в двух разных опытах. Ясно видны отличия этих кривых от предыдущих: здесь получаются отчетливые отклонения поверхностного давления от постоянного значения. Внешним образом эти кривые напоминают изотермы, типичные для так называемых разнородных слоев, составленных из двух компонентов, один из которых в индивидуальном состоянии образует монослои, а второй — полимолекулярные пленки. Эти случаи исследовались в работах Гаркинса и его сотрудников [1]. Подобный результат для данного

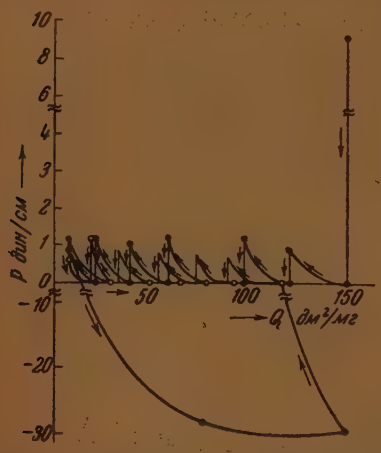


Рис. 3. Окисленное касторовое масло $t = 20{,}5°$ С (кривые первичного и вторичного сжатия)

Рис. 4. Чистое касторовое масло, $t = 26°$ С

масла не является неожиданным, так как в состав его могут входить и те и другие вещества.

На рис. 3 приведена изотерма поверхностного давления, полученная при первом и втором сжатиях в опыте с пленкой окисленного касторового масла. Обращают на себя внимание три особенности этой кривой. Во-первых, резкий скачок давления в момент нанесения слоя на поверхность подкладки. Это давление может стойко сохраняться в течение часа, если слой оставить в покое, но мгновенно падает до нуля при прикосновении к слою.

Во-вторых, ступенчатый (неплавный) ход изотерм, относящихся к стадии сжатия пленки. При каждом новом сжатии слоя (передвижке барьера) происходит пикообразный скачок давления и почти тотчас же падение его до нуля. В некоторых случаях эти промежуточные значения давления оказываются также стабильными, но опять при условии, что к слою неприкасаются.

Третья особенность рассматриваемой кривой — резкая асимметрия ветвей сжатия и растяжения и отрицательные (по абсолютной величине) значения давлений на этой обратной ветви изотерм. Кроме того, сами отрицательные значения давления, в отличие от положительных, всегда стабильны во времени.

Вторая особенность в поведении пленок окисленного касторового масла, повидимому, обусловлена волнообразным механизмом передачи давления в слое и характеризует жидкостные свойства последнего на данном участке изотермы.

Первая и третья особенности наблюдавшихся кривых, а также отдельные стойкие значения давления, если слой находится в покое, и их последующее падение, говорят о своеобразных стадиях «отвердевания» пленок данного масла (наступающего всегда при их утолщении примерно до 10^{-6} см) и приобретении ими свойств упругой мембраны, способной выдерживать значительные растягивающие усилия.

Найденная способность полимолекулярных пленок окисленного касторового масла к своеобразному затвердеванию, а также лабильность отдельных значений давления напоминают, до некоторой степени, явление тиксотропии — спонтанного изотермического изменения структурно-механических свойств, наблюдающееся у некоторых гелей и других дисперсных систем [11]. Изотерма чистого медицинского касторового масла (рис. 4), в отличие от окисленного, для стадии сжатия пленки почти такая же, как и для вазелиновых масел, т. е. поверхностное давление почти не отклоняется от нуля. Следовательно, слой ведет себя как жидкость. При растяжении этой пленки давление также не изменяется и лишь в самом конце появляется отрицательное давление, подобно тому как это имеет место с окисленным касторовым маслом.

Получена также изотерма с пленкой неполярного вазелинового масла, содержащего незначительную (0,1%) добавку олеиновой кислоты (кривая 3, рис. 1). Она отличается от того, что дают пленки того же масла в чистом виде (см. выше). Ветвь сжатия рассматриваемой кривой почти совпадает (при соответствующем пересчете на концентрацию кислоты в масле) с аналогичной кривой для монослоя чистой олеиновой кислоты. Напротив, при растяжении пленка ведет себя подобно полислоям окисленного касторового масла: эта ветвь кривой резко асимметрична по отношению к изотерме сжатия и при растяжении уходит в область отрицательных давлений. Следовательно, и в этом случае возникает эффект отвердевания слоя.

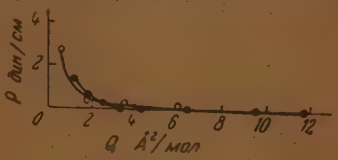


Рис. 5. Фенантрен на воде, $t = 15°$ С

Сопоставление результатов последнего опыта и кривых, выражающих свойства обоих касторовых масел, указывает на то, что носителем своеобразных тиксотропных особенностей в поведении полимолекулярных масляных пленок, обусловливающих их отвердевание, является сама углеводородная основа масла, независимо от ее происхождения и степени очистки, но проявляется эта аномалия лишь тогда, когда в масле содержатся вещества, дающие, в отдельности, мономолекулярные слои.

На рис. 5 приведена изотерма, полученная нами для слоя фенантрена на воде. Это вещество изучалось Гаркинсом и его сотрудниками [1]. Установлено, что на подкладке из раствора $CaCl_2$ оно дает кривую, характерную для полимолекулярного слоя. В нашем случае на воде получалась промежуточная кривая, более близкая к тем, которые дают вазелиновые масла: небольшие давления, отличные от нуля, появлялись лишь в конце изотермы сжатия пленки.

Последний результат, а также лабильность поверхностного давления на протяжении изотермы окисленного касторового масла, повидимому, в большей степени связаны с установленным Гаркинсом и его сотрудниками правилом о затрудненности растекания ряда веществ на чистой воде в силу малости или отрицательной величины коэффициента растекания S. Поэтому возникает необходимость исследовать наши пленки на подкладках, представляющих собой растворы солей различных (в особенности, поливалентных) катионов.

С другой стороны, именно на воде как раз больше оснований ожидать существования интервала неустойчивых толщин пленок и возможность визуального наблюдения их распада, например, по методам,

которыми пользовались Гаркинс и Морган [4], или Фоукс, Мейерс и Гаркинс [5].

Для сравнения наших данных с результатами других авторов существенное значение имеет методика измерений. Каждая точка на наших изотермах представляет собой равновесное поверхностное давление, отвечающее устанавливавшемуся состоянию слоя. Несмотря на это, наши опыты были менее продолжительны, чем опыты Гаркинса и его сотрудников, которые содержали большое число точек.

Выводы

1. На крутильных весах измерены изотермы поверхностного давления полимолекулярных слоев различных масел на воде.

Пленки разных вазелиновых масел, а также медицинского касторового (при сжатии и, отчасти, при растяжении), в согласии с теорией, ведут себя подобно обычной жидкости: изменение площади приводит лишь к утолщению слоя без изменения его поверхностного давления.

2. У пленок медицинского касторового масла (при большом растяжении), неполярного вазелинового масла (при незначительной (0,1%) добавке к нему олеиновой кислоты) и, особенно резко, у полислоев окисленного касторового масла наблюдаются своеобразные явления тиксотропного отвердевания (наступающие при толщинах примерно 10^{-6} см). При этом пленки приобретают упругие свойства и способность выдерживать значительные растягивающие усилия.

3. Наличие эффекта отвердевания как у окисленного касторового, так и у медицинского касторового и неполярного вазелинового масел и отсутствие его у отработанного автола указывает на то, что носителем этой особенности полимолекулярных масляных пленок является сама углеводородная основа масел, независимо от ее состава.

Всесоюзный институт авиационных материалов
Москва

Поступила
9. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Harkins a. J. Morgan, Proc. Nat. Acad. Sci., **11**, 637; R. J. Myers a. W. D. Harkins, Journ. Phys. Chem., **40**, 959, 1936; W. D. Harkins a. R. J. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1817, 1936.
2. I. I. de Haas, Chem. Weekblad, **30**, 347, 1933.
3. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **12**, 4, 337, 1938; А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Журн. физ. хим., № 5—6, 511, 1938; **9**, 313, 1938; А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов, Журн. физ. хим., **4**, 529, 1933; Б. Кабанов, изв. АН СССР, серия химич., 755, 1936.
4. W. Harkins a. J. Morgan, Proc. Nat. Acad. Sci., **11**, 637, 1925.
5. F. M. Fowkes, R. J. Myers a. W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 3, 593, 1937.
6. N. K. Adam a. J. Jessop, Proc. Roy. Soc., **110**, 423, 1926.
7. N. K. Adam a. Harding, Proc. Roy. Soc., **A 138**, 411, 1932.
8. K. Schütt, Ann. de phys., **13**, 712, 1904.
9. O. Rohde, Ann. de phys., (**4**), **19**, 935, 1905.
10. А. Трапезников, Журн. физ. хим., **12**, 5—6, 583, 1938.
11. Г. Фрейндлих, Тиксотропия, ГОНТИ, М.—Л., 1939.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КАПЛЯХ

Я. Б. Арон и М. В. Павлова

Цель настоящей работы — исследование изменений краевых углов смачивания и поведения капель жидкости, расположенных на несмачиваемой поверхности, в зависимости от разных условий.

Общая теория смачивания дана в работах А. Н. Фрумкина и сотр. [1], роль же адсорбционно-поверхностных слоев и явлений смачивания в применении к флотационным процессам подробно исследованы в работах П. А. Ребиндера и сотр. [2]. Так, П. А. Ребиндер, М. Е. Липец и М. М. Римская [3] исследовали зависимость краевых углов капель жидкости и пузырьков от размера капель, угла наклона поверхности и т. п., однако эти явления интересовали их в связи с возможностью влияния на них адсорбционных слоев. Нас же они заинтересовали в связи с физическим механизмом прилипания капли к твердой поверхности и ее скатывания при наклоне последней.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи было желательно непрерывное визуальное наблюдение капель в течение всего опыта. Нами использован обычный инструментальный микроскоп, который мы укрепили в вертикальной плоскости на стене. Окуляр с крестом и микрошкала с ценой деления в 1′ давали хорошую точность при измерении краевых углов. Столиком для измеряемого объекта служила металлическая пластина, расположенная по диаметру кольца, утопленного в круглом вырезе в центре плиты микроскопа. Кольцо, а с ним и столик-пластина при помощи червячного винта могло легко поворачиваться на любой угол. Для отсчета угла поворота кольцо имело шкалу от 0 до 90°, а окружность барабана (головка червячного винта), разделенная на 60 равных частей, служила нониусом, позволявшим отсчитывать минуты.

Объем капель определялся путем предварительной градуировки пипеток, из которых они наносились.

Измерение высоты h капли и диаметра l площади контакта ее с поверхностью производилось с помощью и имеющихся на инструментальном микроскопе двух микрометров, позволяющих перемещать его плиту в двух взаимно перпендикулярных направлениях (при нашей установке микроскопа вверх — вниз и вправо — влево).

В большинстве опытов капля после ее нанесения на поверхность смачивания покрывалась небольшой кюветкой с плоскопараллельными стенками из органического стекла. Это исключало возможность испарения.

Поверхностью смачивания во всех опытах служила пленка парафина, нанесенная на предметное стекло. Измерялись краевые углы капель воды на этой поверхности в воздухе в зависимости от угла наклона поверхности и размера капель.

Углы одновременно измерялись с обеих сторон капель. Кроме того, наблюдались качественные картины явлений деформации и скатывания капель.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Нашему исследованию предшествовали предварительные опыты по влиянию на краевой угол смачивания заряжения капель. Если создавалась разность потенциалов между каплей, расположенной на поверхности ртути, и этой последней, то краевой угол изменялся, по сравнению с тем же для незаряженной капли (она расплывалась), и тотчас же восстанавливался при снятии потенциала (жидкость вновь собиралась в каплю). В том же случае, когда капля располагалась на поверхности медной пластинки, заряжение ее не вызывало никаких изменений краевого угла так, как будто его значения для твердой поверхности были случайны и не зависели от молекулярных свойств поверхности и жидкости. Эти опыты навели нас

на мысль более подробно исследовать изменения краевого угла в различных условиях.

1. Деформация капель при их расплющивании и испарении

Расплющивание капель производили, прижимая их сверху парафинированной пластинкой. Такая деформация обычно продолжалась до 2 мин., причем после снятия ее, т. е. удаления пластинки, на последней иногда оставалась крошечная микрокапелька, оторвавшаяся от материнской капли. Таким образом, объем ее, практически, не изменялся. То же самое подтверждалось и измерениями линейных параметров h и l капель (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	Объем капли см³	Краевые углы: наступающий до деформации	наступающий после деформации	отступающий до деформации	отступающий после деформации	Продолж. деформации	l_0	l_1	h_0	h_1
1	0,020	96°14	97°59	95°10	96°15	1,5	3,60	3,80	2,16	2 04
2	0,034	98°49	101°20	96°54	96°54	2,0	—	—	—	—
3	0,034	100°33	101°33	96°42	96°19	2,5	3,94	3,87	2.15	2,14
4	0,068	98°49	94°27	89°05	92°11	2,0	4,95	4,93	2,39	2.05

Наблюдения за механизмом деформации капель при расплющивании показало, что последнее происходит следующим образом: периметр капли как бы под влиянием силы, действующей изнутри капли к ее границам, равномерно раздается во все стороны, а капля уплощается. Краевой угол остается при этом практически постоянным. При снятии усилия капля восстанавливает исходную форму. Краевой угол также стремится принять прежнее значение, но это несколько затрудняется гистерезисом в достижении равновесия. В результате между начальным и конечным значением угла иногда имеет место различие в несколько градусов.

Результаты этих опытов сведены в табл. 1.

Испарение капель имело место лишь в первых опытах, когда не пользовались упомянутой выше кюветой. Тогда, с течением времени, мы наблюдали постепенное уменьшение их размеров. Это явление происходило следующим образом: сначала капля уменьшалась, но периметр ее в силу гистерезиса оставался в покое, поэтому и краевой угол постепенно уменьшался. Затем, когда равновесие системы резко нарушалось, периметр капли скачком изменялся так, что капли несколько собирались, а краевой угол возрастал.

После этого те же явления периодически повторялись в том же порядке. Перескоки периметра при испарении совершались так же, но были обратны тем, которые имели место при расплющивании капель.

2. Деформация капель при наклоне поверхности

Как уже ранее наблюдали Ребиндер, Липец и Римская [3], при наклоне поверхности к горизонту капля принимает асимметричную форму: передняя часть ее нависает и соответствующий краевой угол возрастает (наступающий), а противоположная часть уплощается и соответствующий угол уменьшается (отступающий). Периметр смачивания остается закрепленным вплоть до некоторого критического угла, когда капля начинает скатываться.

Довольно удовлетворительно соблюдается обратимость краевых углов при восстановлении исходного угла наклона поверхности.

Количественная зависимость краевых углов от объема капель, соответственно для наступающих и отступающих углов, представлена на рис. 1 и 2. Семейством кривых (на обоих рисунках) передается изменение вида этой зависимости с изменением угла наклона поверхности к горизонту.

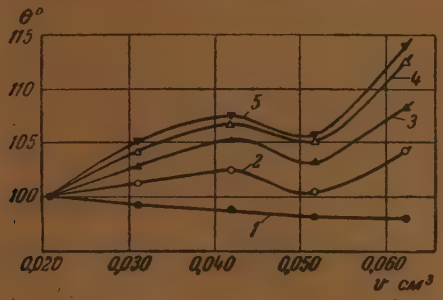


Рис. 1. Зависимость наступающего краевого угла смачивания (θ°) парафина водой от объема (V) капель при разных углах наклона поверхности (α) *1* — $\alpha = 0°$; *2* — $\alpha = 5°$; *3* — $\alpha = 10°$; *4* — $\alpha = 15°$; *5* — $\alpha = 20°$

Обе группы краевых отличаются следующими особенностями: при горизонтальном положении плоскости зависимость краевых углов от размера капель незначительна. При наклоне поверхности к горизонту краевые углы начинают больше зависеть от объема капель, и на кривых проявляются максимум и минимум, которые делаются резче с увеличением угла наклона α. Из кривых также ясно видно, что наступающий краевой угол возрастает, а отступающий — убывает с возрастанием α.

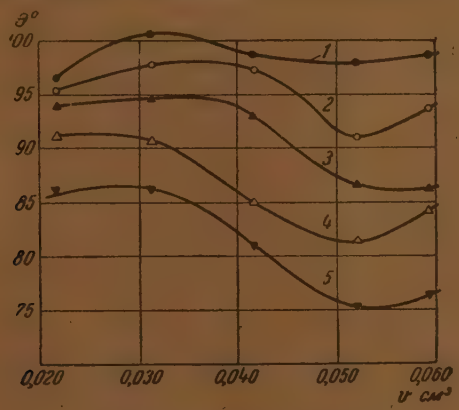


Рис. 2. Зависимость отступающего краевого угла смачивания парафина водой от объема (V) капель при разных углах наклона поверхности (α). *1* — $\alpha = 0°$; *2* — $\alpha = 5°$, *3* — $\alpha = 10°$; *4* — $\alpha = 15°$; *5* — $\alpha = 20°$.

3. Скатывание капель

Скатывание капель начинается с некоторого критического угла наклона, как указывалось выше. Это перемещение происходит путем наступательного движения передней (наступающей) части периметра капли, которое

совершается небольшими скачками. При движении жидкости на твердой поверхности не может происходить скольжение, как это имеет место при движении твердых тел. Однако внешне скатывание капель происходит так, как будто они являются не жидкими, а частицами с застывшими формами. Поэтому уместно говорить о трении капель о поверхность парафина, коэффициенте и силе трения и угол скатывания их называть углом трения. Разумеется, величины коэффициента и силы трения будут условными и соответствующими тому представлению, что капли являются твердыми.

Мы исследовали зависимость угла трения капель от их объема. Соответствующая кривая приведена на рис. 3, из которого видно, что угол трения уменьшается с увеличением размера капель, причем наклон кривой с увеличением объема капель уменьшается.

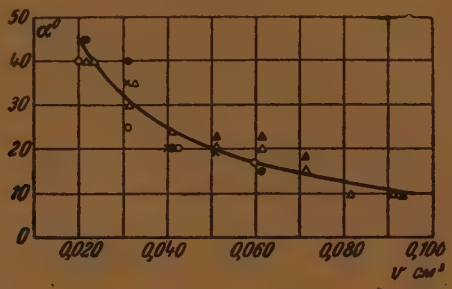


Рис. 3. Зависимость угла трения (скатывания) капель от их объема

Для одного из опытов мы рассчитали также величины коэффициента и удельной силы трения. Приводим этот расчет. Капля, объемом $V = 0{,}030$ см³ при 16° С начала скатываться при угле наклона плоскости (угол трения) $\alpha_F = 22°$. Вес капли можно считать равным $p = 0{,}03$ г. Диаметр площади контакта ее с парафином был равен $l = 0{,}535$ см. Отсюда площадь смачивания $S = 0{,}225$ см².

Нетрудно убедиться в том, что коэффициент трения равен:

$$\mu = \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha},$$

удельная сила трения $\frac{F}{S} = \frac{P\sin\alpha}{S}$.

Подставляя в эти формулы опытные данные, мы для нашего случая получим:

$$\mu = 0{,}404, \quad \text{а для} \quad \frac{F}{S} = 0{,}5 \text{ г/см}^2.$$

4. Механизм движения капель

Я. И. Френкелем [4] были выполнены расчеты явлений деформации капель, но с целью упрощения задачи — для плоского случая, т. е. для поведения не капли, а плоского «жидкого листка» на несмачиваемой поверхности. При этом предполагалось, что перемещение капель на новые участки поверхности парафина происходит путем наступления на нее новых участков поверхности наступающей стороны капли, которые до этого граничили с воздухом. Это есть гусеничный механизм, подобный движению, совершаемому гусеницами трактора. При этом должно происходить перетекание жидкости, как это показано стрелками на рис. 4, по поверхности

капли от задней ее части к передней. В результате «хвост» ее будет постепенно отступать, освобождая ранее смоченную поверхность парафина, а передняя часть будет наступать на новые участки поверхности. Этот механизм движения и обусловливает те перескоки периметра капли, которые наблюдаются на опыте. Вопрос этот рассматривается подробнее в статье Я. И. Френкеля [4].

Рис. 4. Механизм движения (скатывания) капель по парафину при наклоне поверхности

Выражаем благодарность Я. И. Френкелю за руководство и внимательное отношение к работе.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость краевых углов смачивания капель воды на парафине от изменений размера капель, угла наклона поверхности и действия деформации в связи с физическим механизмом прилипания капель к твердой поверхности и их скатывание при наклоне последней.

2. Исследование влияния на величину краевых углов разности потенциалов показало существование такой зависимости на ртути и отсутствие ее на твердой металлической поверхности. Результаты исследования изменений краевых углов и качественной картины явлений деформации капель при их расплющивании, при испарении и при наклоне поверхности свидетельствуют о существовании определенного равновесного значения краевого угла и его несомненной обратимости.

Всесоюзный институт
авиационных материалов
Москва

Поступила
9. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **12**, 4, 337, 1938; А. Н. Фрумкин и. А. В. Городецкая, Журн. физ. хим., № 5—6, 511, 1938.
2. А. А. Ребиндер, М. Е. Липец. М. М. Римская и А. Б. Тауб-ман, Физико-химия флотационных процессов, ГНТИ, М.— Л. И, 1933; Новые исследования в области флотации. Сб. оригинальных работ под ред. П. А. Ребиндер, М.— Л., 1937. П. А. Ребиндер, Изв. ОМЕН АН СССР, сер. хим., 1936.
3. П. А. Ребиндер, М. Е. Липец и М. И. Римская, статьи в сборнике: П. А. Ребиндер и др., Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, ОНТИ, М.— Л. 1936.
4. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **18**, 659, 1948.

ПРОВЕРКА ОБЩЕГО УРАВНЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ. II

В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов

В этой статье излагаются не вошедшие в I сообщение [1] данные опытов, подтверждающие существование общей для многих веществ закономерности, связывающей растворимость N вещества с диэлектрической постоянной ε растворителя. Описание закономерности и ее теоретическое обоснование было дано ранее [1, 2]. Поэтому мы изложим только экспериментальный материал.

Как уже было указано [1], нами был рассмотрен обширный материал по растворимости, содержащийся в известном справочнике Сейдела [3], и, кроме того, произведены определения растворимости янтарной кислоты, борной кислоты и бромистого калия. Так как материал, почерпнутый нами из справочника Сейдела, весьма велик (число веществ, подчиняющихся указанной закономерности, составляет много десятков), то подробное описание кривых растворимости каждого из этих веществ в различных растворителях вряд ли целесообразно в рамках данной статьи. Поэтому мы ограничимся тем, что приведем составленный на основе данных справочника Сейдела список некоторых из веществ, подчиняющихся закономерности, и подробно остановимся только на определениях растворимости, произведенных в нашей лаборатории.

Выбор в качестве объектов исследования $C_4H_6O_4$, H_3BO_3 и KBr объясняется главным образом тем, что эти вещества легко получить в чистом виде. Янтарная кислота была взята как представитель класса органических соединений, борная кислота как представитель слабых неорганических электролитов и KBr как средний электролит. Исследование растворимости янтарной и борной кислот до нас производилось многократно [4], однако имеющиеся в литературе данные носят отрывочный характер. По этим данным трудно составить себе полную картину того, как меняется растворимость H_3BO_3 и $(CH_2)_2(COOH)_2$ при последовательном переходе от одного растворителя к другому в порядке возрастания диэлектрической постоянной последних; что касается KBr, то здесь полученные другими авторами данные дают сравнительно полную картину. Но исследование растворимости KBr в гликоле не производилось, а оно существенно дополнило бы полученные ранее данные. Поэтому нами была определена растворимость при разных температурах H_3BO_3 и $(CH_2)_2(COOH)_2$ в воде, CH_3OH, $(CH_3)_2CO$, изо $C_5H_{11}OH$, $(CH_2)_2(OH)_2$, 96,5% HCOOH, и глицерине, а также KBr в $(CH_2)_2(OH)_2$.

Растворители, которыми мы пользовались после очистки, были проверены по температуре кипения, плотности, коэффициенту рефракции. Проверка дала следующие значения этих величин (см. табл. на стр. 1258).

Определение растворимости в воде и этих растворителях велось политермическим методом, предложенным А. Г. Бергманом [4]. Результаты приведены в табл. 1, 2 и 3. Температура везде в °C. Во всех случаях исследовался состав твердой фазы, выделившейся из насыщенного раствора. Было установлено отсутствие химических соединений между растворителями и растворявшимися в них веществами.

Путем графической интерполяции (в некоторых случаях экстраполяции) нами были найдена растворимость в каждом из растворителей при 20, 25 и 40° для борной кислоты, при 20, 28 и 40° для янтарной кислоты, при

Наименование растворителя	Плотность D_4^{20}	Температура кипения	Коэффициент рефракции
Метиловый спирт	0,7940	64,5—65,0	$n_D^{15,5} = 1,3303$
Ацетон	0,7908	56,4	—
Изоамиловый спирт	0,8123	118—129	$n_D^{18°} = 1,4118$
Гликоль	1,024	197,4	$n_D^{17,5} = 1,4370$
Глицерин	1,2609	182,2 *	$n_D^{15°} = 1,4772$
96,5% муравьиная кислота	1,2167	7,2 **	—

* При давлении 20 мм.
** Температура плавления.

25° для KBr в гликоле. Полученные данные объединены с имеющимися для температур 25 и 28° отрывочными данными других авторов и представлены в табл. 4 и на рис. 1, 2 и 3.

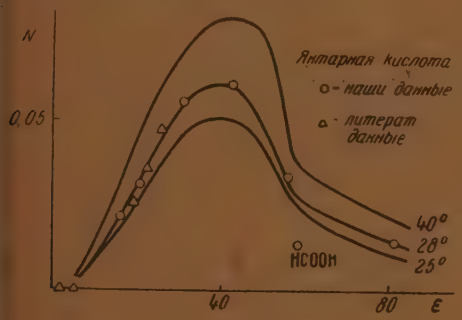


Рис. 1

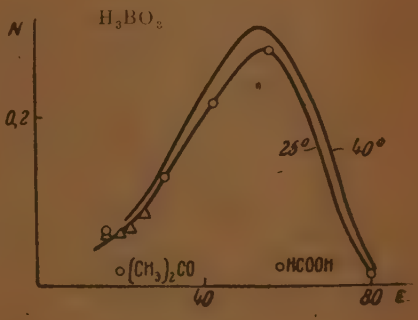


Рис. 2

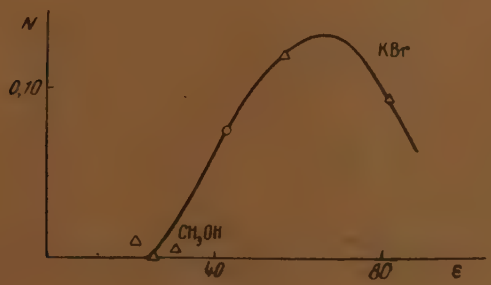


Рис. 3

Рис. 1, 2 и 3 изображают кривые, показывающие, как меняется растворимость янтарной кислоты H_3BO_3 и KBr в зависимости от диэлектрической постоянной ε растворителя. Концентрации растворов везде выражены в молярных долях N. Данные о диэлектрической постоянной растворителей взяты из справочника Ландольта-Бернштейна. Так как температуры, при которых они измерялись, как правило, не превышали комнатной, то кривые, соответствующие температурам 28° и 40°, проведены условно. В дей-

Таблица 1

Растворимость янтарной кислоты в воде и органических растворителях

(в весовых процентах)

В воде		В 96,5%-ной муравьиной кислоте		В глицерине		В гликоле		В метиловом спирте		В ацетоне		В изоамиловом спирте	
Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты	Вес. % янтарной кислоты	Темп. в °С кристаллизации янтарной кислоты
2,0	— 0,15*	0,0	7,2**	5,6	38	8,2	14,7	6,0	—22,1			1,8	8,2
3,0	— 0,25*	1,0	6,8**	6,6	44	9,8	20,7	8,0	— 9,6				
3,0	+ 2,5	2,0	6,4**	7,7	48,0	11,7	30,1	10,0	+ 0,4	4,0	+ 2,8	2,3	16,7
4,0	+ 6,2	2,0	12,0	10,2	59,1	14,5	40,0	12,0	+ 9,7	5,0	+14,8	2,7	23,8
5,0	+13,0	2,9	23,8	11,5	63,1	16,0	45,2	14,0	+16,4	6,0	24,4	3,0	28,1
6,0	+16,2	3,0	24,3	12,0	64,1	—	—	16,0	22,4	7,0	+33,0	—	—
7,0	+20,3	3,6	32,8	13,0	68,4	—	—	18,0	28,1	—	—	—	—
8,0	+23,6	4,7	38,3	15,0	73,4	—	—	20,0	34,3	—	—	—	—
9,0	26,9	5,1	48,4	17,0	78,1	—	—	—	—	—	—	—	—
10,0	30,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Кристаллизация льда.
** Кристаллизация муравьиной кислоты.

Таблица 2

Растворимость борной кислоты в воде и органических растворителях

В воде		В 96%-ной муравьиной кислоте		В глицерине		В гликоле		В метиловом спирте		В ацетоне		В изоамиловом спирте	
Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты	Вес. % борной кислоты	Темп. кристаллиз. борной кислоты
1,0	—0,2 *	2,0	6,2 **	20.2	21	22,2	27.9	19,0	+0.6	1,0	8,8	3,7	12
2,0	—0,4 *	2,0	17,6	23,8	38,0	25,1	41,6	21,0	14,8	1,25	28,3	4,7	23,4
4,0	13,2	2,5	22,5	27,5	54.5	27,0	50,0	23,0	28,7	—	—	5,4	28,6
5,0	23,1	3,0	28,2	30,0	63,2	—	—	—	—	—	—	6,0	37,1
6,0	29,6	3,5	32,9	34,0	71,8	—	—	—	—	—	—	6,4	40,8
7,0	35,5	4,0	36,5	38,0	86,7	—	—	—	—	—	—	6,5	41,3

* Кристаллизация льда.
** Кристаллизация муравьиной кислоты.

Таблица 3

Растворимость KBr в гликоле

Вес. %	Температура кристаллизации
12,0	— 0,7
12,5	+ 7,7
13,0	17,0
13,5	25,7
14,0	31,5
15,0	51,8

Таблица 4

Наименование растворителя	Диэлектр. пост. ε при комн. темп.	Янтарная кислота в мол. долях N			H_3BO_3 в мол. дробях N			KBr в мол. долях N при 25°
		20°	28°	40°	20°	25°	40°	
Вода	81	0,011	0,015	0,022	0,014	0,016	0,024	0,033*
Муравьиная кислота 96,5%	58,5 **	0,010	0,013	0,021	0,017	0,020	0,035	—
Глицерин	56,2	0,026	0,034	0,045	0,271	0,284	0,321	0,120*
Гликоль	41,2	0,052	0,062	0,082	0,206	0,216	0,248	0,075
Метиловый спирт	31,2	0,046	0,056	0,072	0,125	0,130	0,143	0,005*
Этиловый спирт	25,8	—	—	—	—	0,086*	—	0,0004*
Пропиловый спирт	22,2	—	—	—	—	0,070*	—	—
Ацетон	21,2	0,027	0,031	0,045	0,103	0,018	0,014	0,010*
Бутиловый спирт	19,2	—	—	—	—	0,0[illegible]2*	—	
Изоамиловый спирт	15,25	0,019	0,022	0,029	0,059	0,066	0,0[illegible]6	

* Данные взяты из справочника Сейдела.
** Неточно.

ствительности они должны были бы несколько сместиться влево, так как ε растворителей почти всегда с повышением температуры уменьшается. Все три вещества дают кривые общего типа с максимумом. Положение максимума смещается в сторону более высоких ε при переходе от янтарной кислоты к борной кислоте и далее к бромистому калию. Это вполне согласуется с возрастанием полярности частиц в ряду $(CH_2)_2(COOH)_2$—H_3BO_3—KBr. Рисунки показывают, что хотя качественная закономерность, связывающая растворимость N с диэлектрической постоянной ε растворителя, проявляется вполне ясно, нередки отдельные отклонения. Так, например, растворимость H_3BO_3 в амиловом спирте выше, чем в ацетоне, тогда как при строгом выполнении закономерности должно было бы быть наоборот, далее резко «выскакивает» точка, соответствующая растворимости в 96,5 HCOOH для янтарной и борной кислот. Эти отклонения связаны со специфическими особенностями, иногда проявляющимися при взаимодействии растворителя и растворенного вещества. В частности, отклонения для растворимости в HCOOH, повидимому, связаны с присутствием в этом растворителе 3,5% воды. Иногда нарушения закономерности вызываются химическим взаимодействием растворителя и растворенного вещества. Такие частные уклонения от закономерности требуют специального изучения в каждом конкретном случае, что выходит за границы нашего рассмотрения.

Далее мы приводим список некоторых из веществ, для которых ясно проявляется указанная выше связь между N и ε. Список составлен на основе обработки данных, содержащихся в справочнике Сейдела [4].

Все вещества распределены на три группы: 1-я группа состоит из веществ, для которых реализуется только нисходящая ветвь кривой N—ε; 2-я группа содержит вещества, для которых кривая N—ε имеет максимум. 3-я группа состоит из веществ, для которых эта кривая представляет собой только восходящую ветвь.

1-я группа

Кривая N — ε имеет только нисходящую ветвь

1. Антрацен $C_{14}H_{10}$
2. Бензол C_6H_6
3. Бензофенон $(C_6H_5)_2CO$
4. Сероуглерод CS_2
5. $Pb(C_6H_{11})_3$
6. Парафин
7. Йодное олово S_nJ_4
8. Камфорокарбонат ртути $Hg[C_{10}H_{15}OCO_2]_2$

2-я группа

Кривая N — ε имеет максимум

	ε_{max}
1. Стеариновая кислота $(CH_3)(CH_2)_{16}COOH$	4—5
2. Хисскиамин $C_{17}H_{23}NO_3$	5
3. Азобензол $(C_6H_5)_2N_2$	10
4. Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3H_2O$	10
5. Салол $C_6H_4OHCOOC_2H_5$	12
6. Карбазол C_6H_5NH	12
7. *o*-, *m*-, *p*-хлорбензойная к-та $C_6H_4ClCOOH$	20
8. Фенолфталеин $(C_6H_4OH)_2COC_6H_4CO$	20
9. Пальмитиновая кислота	25
10. Фенацетин $pC_6H_4O(C_2H_5)NHCH_3CO$	25
11. Салициловая кислота $C_6H_4OHCOOH$	30
12. *m*-, *p*-оксибензойная кислота	30
13. Бруцин $C_{31}H_{20}(OCH_2)_2N_2O_24H_2O$	30
14. Камфорная кислота $C_8H_{14}(COOH)_2$	30
15. Уретан $C_2H_5NH_2CO_2$	30
16. Андромедотоксин $C_{31}H_{51}O_{10}$	30—40
17. *o*-,*m*-,*p*-нитроанилин $C_6H_4NH_2NO_2$	30—40
18. Пробковая кислота $C_6H_{12}(COOH)_2$	30—40

19.	Морфин $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2O$	30—40
20.	Хлорид ртути $HgCl_2$	30—40
21.	Бромид ртути $HgBr_2$	30—40
22.	Цианид ртути $Hg(CN)_2$	30—40
23.	Иодид ртути HgJ_2	30—40
24.	Иодистый литий $LiJ \cdot 3H_2O$	30—40
25.	Стеараты Pb, Li, Mg, Ag	30—40
26.	Пальмитаты Pb, Li, Mg, Ag	30—40
27.	Лураты Pb, Li, Mg, Ag	40—30
28.	Миристаты Pb, Li, Mg, Ag	40—80
29.	Фумаровая кислота $(CH_2COOH)_2$	40
30.	Малеиновая кислота	40
31.	*o*-, *m*-, *p*-фталевая кислота $C_6H_4(COOH)_2$	40
32.	Иодистый кадмий CdJ_2	40
33.	Хлорнокислый литий $LiClO_4$	40
34.	Хлорнокислый кальций $Ca(ClO_4)_2$	50
35.	Лимонная кислота $(CH_2)_2COH(COOH)_3 \cdot H_2O$	60
36.	Щавелевая кислота $(COOH)_2$	60
37.	Цианистый калий KCN	60
38.	Бромистый аммоний NH_4Br	60
39.	Хлористый аммоний NH_4Cl	60—70
40.	Бромистый натрий NaBr	70
41.	Азотнокислый натрий $NaNO_3$	70

3-я группа

Кривая $N-\varepsilon$ имеет только восходящую ветвь

1. Аспарагин $C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$
2. Метилфенил, бензил и *o*-,*p*-толил карбамиды $C_8H_{10}NO_2$
3. Фосфат кодеина $C_{18}H_{21}NO_3H_3PO_4 \cdot 2H_2O$
4. Сульфат кодеина $C_{18}H_{21}NO_3H_2SO_4 \cdot 5H_2O$
5. Монотропитозид $C_{19}H_{36}O_{12} \cdot H_2O$
6. Морфин ацетат $CH_3COOH \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 3H_2O$
7. Морфин гидрохлорид $HCl \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 3H_2O$
8. Сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$
9. Винная кислота $H_2C_4H_4O_6$
10. Хлорнокислый цезий $CsClO_4$
11. Сернокислый кобальт $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
12. Хлористый калий KCl
13. Хлористый рубидий RbCl
14. Хлористый натрий NaCl
15. Иодистый тетраэтиламмоний $N(C_2H_5)_4J$
16. H_2O

В качестве растворителей во всех случаях применялись вода, спирты, ацетон, глицерин, бензол и другие органические вещества. Нетрудно видеть, что по мере перехода от 1-й к 3-й группе полярность веществ постепенно возрастает. В полном соответствии с этим находится положение максимума на кривой $N-\varepsilon$. В первой группе максимум вообще не может быть реализован, так как молекулы веществ, входящих в эту группу, создают слишком слабое поле сил вокруг себя. Во второй группе по мере нарастания полярности веществ максимум передвигается от растворителей с малыми диэлектрическими постоянными к растворителям с высокими ε. Наконец, для веществ 3-й группы, куда входят сильные электролиты и высокополярные органические соединения, максимум на кривой $N-\varepsilon$ снова не может быть реализован. Для того чтобы получить максимум на кривой $N-\varepsilon$, в этом случае надо было бы применить растворители с диэлектрической постоянной большей, чем у воды.

Характерны примеры с морфином и кодеином. В чистом виде эти вещества дают кривую $N-\varepsilon$ с максимумом в области $\varepsilon=10$ для кодеина и $\varepsilon=40$ для морфина. Однако соли этих веществ находятся в 3-й группе. Присоединение к молекулам кодеина и морфина полярных радикалов настолько смещает максимум кривой $N-\varepsilon$ в сторону высоких ε, что он становится нереализуемым при употреблении обычных растворителей.

Отметим, что целый ряд солей: NaBr, $NaNO_3$, KCN и т. д. дает кривую N—ε с максимумом, смещенным в сторону высоких ε. Сильные электролиты часто образуют с растворителями определенные соединения, что вызывает отклонения от закономерности N—ε.

Выводы

На основании исследования растворимости янтарной, борной кислот, KBr и из литературных данных установлено, что растворимость органических и неорганических веществ зависит от диэлектрической постоянной растворителя. Характер зависимости качественно вполне соответствует предположениям, высказанным ранее В. К. Семенченко. Это открывает возможность качественной ориентировки при выборе растворителей и сравнительной оценки полярности веществ по их растворимости.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
13. III. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов, Журн. физ. хим., 22, 243, 1948.
2. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, 1941.
3. Seidell, Solubilities, 1, 2, 1941.
4. А. Г. Бергман, Проблемы Урало-Кузбасского комбината. II. Труды июньской сессии АН СССР 1932 г.

О ТЕПЛОТАХ ИСПАРЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ. III

В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид

В первой статье, посвященной этому же вопросу, нами была предложена формула для вычисления теплот испарения бинарных смесей [1]

$$L=\frac{L_1P_1\gamma_1x+L_2P_2\gamma_2(1-x)}{P_1\gamma_1x+P_2\gamma_2(1-x)}$$

где L_1, L_2 и P_1, P_2— теплоты испарения и давление пара чистых компонентов, γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности компонентов в смесях и x — молярная доля первого компонента.

Это уравнение, выведенное при допущении, что коэффициенты активности компонентов не зависят от температуры, было проверено на идеальных [1] и полуидеальных растворах [2].

В настоящей статье приводятся результаты изучения давления пара и вычисления теплот испарения пяти неидеальных систем, образованных дихлорэтаном со спиртами: метиловым, этиловым, пропиловым, изобутиловым и изоамиловым.

Системы, образованные дихлорэтаном с метиловым и этиловым спиртами, изучались при трех температурах: 40, 50 и 60°; системы, образованные дихлорэтаном с пропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами,— при четырех температурах: 50, 60, 70 и 80°. Давление и состав пара изучались теми же методами, что и в предыдущих работах [1], [2].

В табл. 1—5 даны интерполированные значения состава жидкости (x), состава пара (y) и давление пара смеси (p). Кроме того, вычислены коэффициенты активности компонентов γ_1 и γ_2.

В системах, образованных дихлорэтаном с метиловым, этиловым, пропиловым и изобутиловым спиртами, имеет место образование положительных азеотропных смесей. Это объясняется распадом ассоциированных молекул спиртов при растворении их в дихлорэтане, что вызывает увеличение числа «свободных» молекул и, следовательно, увеличение давления пара. Наиболее ассоциированный— метиловый спирт, наименее ассоци-

Таблица 1

Метиловый спирт — дихлорэтан

Ном. по пор.	x	y			p			γ_1			γ_2		
		40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°
1	0,000	—	—	—	150,0	233,5	350 0	—	—	—	—	—	—
2	0,100	0,479	0,478	0,464	265,4	404 2	586,2	4,800	4,578	4,384	1 024	1,004	0,998
3	0,200	0,569	0,562	0 556	303 5	457,6	667,3	3 261	3 030	2,890	1,003	1,072	1 059
4	0 300	0,592	0,591	0,584	319,9	483 8	605,5	2 380	2 260	2,185	1,239	1 210	1,180
5	0,400	0,603	0 602	0,599	325 0	493,2	712 4	1,848	1,700	1,721	1,435	1 400	1,360
6	0,500	0 605	0 612	0,613	326 8	499 9	719 7	1,493	1,451	1,423	1,720	1,661	1,592
7	0,600	0 614	0 625	0 632	327,9	503,3	726,4	1,278	1,250	1,235	2,110	2,000	1,900
8	0,700	0 640	0 657	0 654	327,4	501,4	724 3	1,130	1,115	1,106	2 619	2,455	2 327
9	0,800	0,697	0,711	0 719	320,4	492 8	710,1	1,053	1,038	1,030	3,241	3,050	2 845
10	0,900	0,810	0,814	0,822	301,7	469,7	680 0	1,012	1,006	1,002	4,020	3,747	3,490
11	1,000	—	—	—	265,0	422,0	620,0	—	—	—	—	—	—

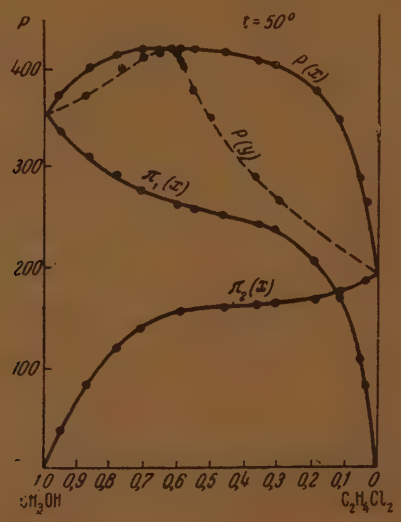
Таблица 2

Этиловый спирт — дихлорэтан

Ном. по пор.	x	y			p			γ_1			γ_2		
		40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°
1	0,000	—	—	—	150,0	233,5	350,0	—	—	—	—	—	—
2	0.100	0,317	0,320	0,319	202,5	315,7	468,9	4,798	4,558	4,240	1.024	1,021	1,013
3	0,200	0.384	0.393	0.403	216,8	338.5	507,5	3,105	2,995	2,883	1,113	1,100	1,085
4	0.300	0.409	0,421	0.432	223,0	348,0	521,2	2.270	2,200	2,125	1,255	1.233	1,208
5	0,400	0.416	0.433	0.452	223.8	350.8	527,0	1,737	1.711	1.685	1,452	1,420	1,375
6	0,500	0.423	0,446	0,470	223,5	350,1	528.0	1,410	1,407	1,404	1,720	1,661	1,600
7	0,600	0.443	0,466	0.488	221,5	346,4	522,8	1,220	1.213	1,205	2,058	1,978	1,910
8	0,700	0,477	0,501	0,525	216,2	338,2	510,0	1,099	1,091	1,083	2,513	2,408	2,307
9	0,800	0,542	0,567	0,591	206,4	319,5	483,6	1,029	1,021	1,012	3,102	2,960	2,823
10	0,900	0,670	0,670	0,725	180,8	286,4	439,2	1,004	1,003	1,002	3,983	3,681	3.445
11	1,000	—	—	—	134,0	222,0	353,3	—	—	—	—	—	—

ированный — изоамиловый спирт. Соответственно этому, максимум кривой давления пара выражен наиболее резко в системе метиловый спирт — дихлорэтан и наименее резко — в системе изобутиловый спирт — дихлорэтан. При повышении температуры состав азеотропных смесей в указанных системах смещается в сторону спирта, что находится в полном согласии с выводами Вревского [3] и Киреева [4].

Система изоамиловый спирт — дихлорэтан максимумом давления пара не обладает.



Результаты изучения давления пара системы метиловый спирт — дихлорэтан, при температуре 50° в качестве примера, графически представлены на рисунке.

Для проверки точности эксперимента, были сделаны расчеты по формуле Дюгема-Маргулеса (табл. 6—10). Совпадение опытных и рассчитанных величин парциальных давлений пара компонентов π_1 и π_2 и общего давления пара смеси p получилось удовлетворительным. Из полученных данных по давлению пара были рассчитаны теплоты испарения смесей

Таблица 3

Пропиловый спирт — дихлорэтан

Ном. по пор.	x	y				p				γ_1				γ_2			
		50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°
1	0,000	—	—	—	—	233,5	350,0	493,0	678,2	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,100	0,105	0,117	0,127	0,140	246,0	361,7	515,5	717,2	2,990	2,900	2,783	2,715	1,046	1,020	1,014	1,010
3	0,200	0,150	0,166	0,182	0,203	245,0	362,5	518,5	722,0	2,110	2,062	2,003	1,975	1,115	1,088	1,075	1,061
4	0,300	0,173	0,190	0,211	0,227	243,2	359,7	515,3	719,0	1,610	1,563	1,535	1,470	1,231	1,189	1,178	1,170
5	0,400	0,195	0,217	0,242	0,266	238,0	354,1	507,6	712,0	1,335	1,315	1,304	1,277	1,367	1,320	1,300	1,284
6	0,500	0,218	0,242	0,270	0,297	230,9	344,0	493,5	695,0	1,159	1,140	1,128	1,115	1,546	1,490	1,462	1,439
7	0,600	0,255	0,279	0,308	0,336	218,0	326,1	470,0	667,0	1,065	1,040	1,023	1,006	1,740	1,678	1,649	1,032
8	0,700	0,317	0,338	0,380	0,413	198,3	298,0	435,4	628,0	1,038	1,004	1,001	1,000	1,933	1,880	1,830	1,815
9	0,800	0,412	0,450	0,488	0,527	170,7	269,2	386,5	562,8	1,013	1,003	1,000	0,999	2,145	2,044	2,005	1,963
10	0,900	0,591	0,627	0,662	0,694	132,8	210,0	320,4	480,0	1,002	1,001	0,998	0,998	2,325	2,240	2,200	2,165
11	1,000	—	—	—	—	87,0	146,0	236,0	371,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

Изобутиловый спирт — дихлорэтан

Ном. по пор.	x	y				p				γ_1				γ_2			
		50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°
1	0,000	—	—	—	—	233,5	350,0	493,0	678,2	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,100	0,072	0,081	0,089	0,100	234,0	351,0	494,3	683,7	3,017	2,969	2,820	2,738	1,033	1,024	1,014	1,008
3	0,200	0,104	0,116	0,131	0,148	231,0	346,0	490,0	677,0	2,143	2,088	2,041	2,000	1,108	1,092	1,080	1,064
4	0,300	0,122	0,135	0,155	0,173	225,0	337,5	478,0	664,0	1,637	1,580	1,571	1,531	1,208	1,192	1,171	1,153
5	0,400	0,139	0,157	0,180	0,198	216,0	326,5	462,5	646,0	1,348	1,336	1,323	1,280	1,327	1,310	1,283	1,273
6	0,500	0,160	0,178	0,202	0,225	205,5	310,5	440,0	620,4	1,171	1,152	1,135	1,118	1,479	1,458	1,424	1,418
7	0,600	0,188	0,208	0,233	0,258	192,5	289,5	413,2	585,0	1,077	1,045	1,024	1,008	1,673	1,638	1,606	1,599
8	0,700	0,234	0,258	0,291	0,322	173,1	261,2	378,6	542,0	1,035	1,004	1,003	1,000	1,890	1,845	1,815	1,810
9	0,800	0,316	0,353	0,392	0,430	144,0	218,4	320,8	464,3	1,015	1,003	1,001	1,000	2,109	2,020	1,979	1,950
10	0,900	0,486	0,528	0,568	0,608	104,0	163,4	248,6	370,1	1,003	1,000	1,000	1,000	2,287	2,200	2,176	2,142
11	1,000	—	—	—	—	56,0	96,0	157,0	249,8	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 5

Изоамиловый спирт — дихлорэтан

Ном. по пор.	x	y				p				γ_1				γ_2			
		50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°	50°	60°	70°	80°
1	0,000	—	—	—	—	233,5	350,0	493,0	678,2	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,100	0,018	0,021	0,026	0,032	219,6	328,0	463,5	640,4	2,280	2,188	2,135	2,100	1,026	1,019	1,017	1,016
3	0,200	0,032	0,038	0,048	0,057	206,2	306,6	434,9	603,0	1,904	1,845	1,805	1,773	1,068	1,053	1,050	1,048
4	0,300	0,044	0,052	0,065	0,079	194,0	288,0	409,1	566,2	1,619	1,576	1,550	1,529	1,135	1,114	1,108	1,089
5	0,400	0,054	0,065	0,081	0,098	182,8	270,3	383,9	532,7	1,408	1,380	1,361	1,343	1,236	1,203	1,192	1,181
6	0,500	0,064	0,079	0,098	0,118	170,9	250,7	357,1	495,8	1,254	1,231	1,215	1,203	1,370	1,320	1,307	1,290
7	0,600	0,077	0,095	0,118	0,141	156,1	226,5	323,9	453,0	1,140	1,120	1,108	1,095	1,543	1,464	1,449	1,435
8	0,700	0,096	0,119	0,146	0,174	136,0	196,6	282,6	398,0	1,060	1,042	1,029	1,019	1,753	1,651	1,631	1,616
9	0,800	0,131	0,161	0,197	0,232	107,1	157,3	229,0	325,5	1,002	0,991	0,982	0,972	1,994	1,884	1,864	1,840
10	0,900	0,224	0,269	0,321	0,367	68,6	104,5	155,7	227,0	0,980	0,975	0,966	0,956	2,278	2,183	2,145	2,118
11	1,000	—	—	—	—	17,5	32,0	57,5	97,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 6

Метиловый спирт — дихлорэтан

$\alpha_2 = 1{,}9$ $\alpha_3 = 3{,}16$ $t = 50°$

Ном. по пор.	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	p	π_1	π_2	p
1	0,100	193,2	211,0	404,2	195,8	215,0	410,8
2	0,200	257,4	200,2	457,6	259,3	204,9	464,2
3	0,300	286,0	197,8	483,8	289,0	199,5	488,5
4	0,400	297,1	196,1	493,2	298,1	196,3	494,4
5	0,500	306,0	193,9	499,9	305,1	192,7	497,8
6	0,600	316,5	186,8	503,3	315,3	185,1	500,4
7	0,700	329,4	172,0	501,4	331,0	168,8	499,9
8	0,800	350,4	142,4	492,8	355,0	137,7	492,8
9	0,900	382,1	87,5	469,6	383,8	84,3	468,1

Таблица 7

Этиловый спирт — дихлорэтан

$\alpha_2 = 1{,}465$ $\alpha_3 = 3{,}801$ $t = 50°$

Ном. по пор.	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	p	π_1	π_2	p
1	0,100	101,2	214,5	315,7	101,2	215,5	316,7
2	0,200	133,0	205,5	338,5	135,7	205,5	341,2
3	0,300	146,5	201,5	348,0	147,2	200,2	347,4
4	0,400	151,9	198,9	350,8	152,0	196,9	348,9
5	0,500	156,4	193,9	350,1	156,2	192,5	348,7
6	0,600	161,6	184,8	346,4	162,4	183,3	345,7
7	0,700	169,5	168,7	338,2	171,8	164,8	336,6
8	0,800	181,3	138,2	319,5	184,7	131,7	316,4
9	0,900	200,4	86,0	286,4	201,5	78,3	279,8

Таблица 8

Пропиловый спирт — дихлорэтан

$\alpha_2 = -0{,}825$ $\alpha_3 = 6{,}000$ $t = 60°$

Ном. по пор.	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	p	π_1	π_2	p
1	0,100	42,3	319,4	361,7	44,4	322,5	366,9
2	0,200	60,2	302,3	362,5	62,4	305,4	367,8
3	0,300	68,5	291,2	359,7	70,7	292,5	363,2
4	0,400	76,8	277,3	354,1	77,4	278,8	356,2
5	0,500	83,2	260,8	344,0	84,4	259,4	343,8
6	0,600	91,1	235,0	326,1	93,2	229,7	322,9
7	0,700	100,6	197,4	298,0	103,9	187,0	290,9
8	0,800	117,1	143,1	260,2	116,7	131,0	247,7
9	0,900	131,6	78,4	210,0	131,1	66,0	197,1

Таблица 9

Изобутиловый спирт — дихлорэтан

$\alpha_2 = -0,825$ $\alpha_3 = 6,000$ $t = 60°$

Ном. по пор.	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	p	π_1	π_2	p
1	0,100	28,5	322,5	351,0	29,2	322,5	351,7
2	0,200	40,1	305,9	346,0	41,0	305,4	346,4
3	0,300	45,5	292,0	337,5	46,5	292,5	339,0
4	0,400	51,3	275,2	326,5	50,9	278,8	329,7
5	0,500	55,3	255,2	310,5	55,5	259,4	314,9
6	0,600	60,2	229,3	289,5	61,3	229,7	291,0
7	0,700	67,5	193,7	261,2	68,3	187,0	255,3
8	0,800	77,0	141,4	218,4	76,7	131,0	207,7
9	0,900	86,4	77,0	163,4	86,2	66,0	152,2

Таблица 10

Изоамиловый спирт — дихлорэтан

$\alpha_2 = 1,76$ $\alpha_3 = 0,42$ $t = 60°$

Ном. по пор.	x	Опытные			Рассчитанные		
		π_1	π_2	p	π_1	π_2	p
1	0,100	7,0	321,0	328,0	7,2	318,4	325,6
2	0,200	11,8	294,8	306,6	12,0	292,2	304,2
3	0,300	15,1	272,9	288,0	15,5	269,3	284,8
4	0,400	17,7	252,6	270,3	18,1	247,8	265,9
5	0,500	19,7	231,0	250,7	20,2	225,9	246,1
6	0,600	21,5	205,0	226,5	22,3	201,1	223,4
7	0,700	23,3	173,3	196,6	24,3	170,8	195,1
8	0,800	25,4	131,9	157,3	26,5	130,9	157,4
9	0,900	28,1	76,4	104,5	29,0	76,4	105,4

Таблица 11

Метиловый спирт — дихлорэтан

$t = 50°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	9,40	8 355	—
2	0,100	16,52	8 496	8 483
3	0,200	18,45	8 523	8 369
4	0,300	19,46	8 532	8 349
5	0,400	19,92	8 534	8 383
6	0,500	20,23	8 540	8 399
7	0,600	20,35	8 542	8 392
8	0,700	20,20	8 549	8 362
9	0,800	19,77	8 567	8 327
10	0,900	19,00	8 596	8 398
11	1,000	17,55	8 652	—

Таблица 12

Этиловый спирт — дихлорэтан

$t = 50°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	9,40	8 355	—
2	0,100	13,40	8 810	8 872
3	0,200	14,47	8 873	8 987
4	0,300	15,00	8 947	9 334
5	0,400	15,17	8 976	9 055
6	0,500	15,17	8 989	9 075
7	0,600	15,03	9 006	9 104
8	0,700	14,64	8 985	9 163
9	0,800	14,00	9 095	9 271
10	0,900	12,92	9 363	9 481
11	1,000	10,66	9 966	—

Таблица 13

Пропиловый спирт — дихлорэтан

$t = 60°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	12,91	8 137	—
2	0,100	13,92	8 490	8 521
3	0,200	14,11	8 587	8 672
4	0,300	14,08	8 639	8 691
5	0,400	13,93	8 679	8 765
6	0,500	13,60	8 722	8 839
7	0,600	13,00	8 795	8 946
8	0,700	12,17	9 009	9 192
9	0,800	10,92	9 259	9 446
10	0,900	9,34	9 812	9 954
11	1,000	7,31	11 042	—

Таблица 14

Изобутиловый спирт — дихлорэтан

$t = 60°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	12,91	8 137	—
2	0,100	13,37	8 403	8 423
3	0,200	13,36	8 518	8 538
4	0,300	13,10	8 563	8 609
5	0,400	12,72	8 594	8 683
6	0,500	12,13	8 618	8 757
7	0,600	11,43	8 710	8 863
8	0,700	10,55	8 979	9 109
9	0,800	9,25	9 343	9 370
10	0,900	7,45	10 082	10 008
11	1,000	5,06	11 630	—

Таблица 15

Изоамиловый спирт — дихлорэтан

$t = 60°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	12,91	8 137	—
2	0,100	12,37	8 318	8 307
3	0,200	11,70	8 418	8 345
4	0,300	11,12	8 518	8 431
5	0,400	10,35	8 447	8 502
6	0,500	9,63	8 474	8 581
7	0,600	9,00	8 766	8 680
8	0,700	7,75	8 696	8 815
9	0,800	6,50	9 116	9 058
10	0,900	4,60	9 771	9 660
11	1,000	2,00	13 770	—

Таблица 16

Этиловый спирт — вода

$t = 54,81°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	5,88	10 778	—
2	0,100	9,36	10 132	10 169
3	0,200	10,57	9 937	10 062
4	0,300	11,10	9 846	10 020
5	0,400	11,53	9 832	9 993
6	0,500	11,83	9 799	9 946
7	0,600	12,13	9 789	9 891
8	0,700	12,30	9 757	9 843
9	0,800	12,40	9 692	9 780
10	0,900	12,35	9 573	9 654
11	1,000	12,27	9 529	—

Таблица 17

Пропиловый спирт — вода

$t = 65,94°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	8,45	9 877	—
2	0,100	12,69	9 891	9 984
3	0,200	12,87	9 900	9 988
4	0,300	13,07	9 966	9 994
5	0,400	13,10	9 989	10 000
6	0,500	12,91	9 845	10 007
7	0,600	12,90	10 014	10 018
8	0,700	12,43	10 003	10 033
9	0,800	11,85	10 162	10 055
10	0,900	10,56	10 077	10 093
11	1,000	8,85	10 174	—

Таблица 18

Этиловый спирт — хлороформ

$t = 45°$

Ном. по пор.	x	$\frac{dP}{dT}$	L_k	L
1	0,000	15,81	7 335	—
2	0,100	17,40	7 693	7 647
3	0,200	17,52	7 753	7 762
4	0,300	17,43	7 848	7 844
5	0,400	17,16	7 932	7 020
6	0,500	16,50	7 945	8 006
7	0,600	15,79	8 124	8 124
8	0,700	14,26	8 171	8 306
9	0,800	13,04	8 795	8 611
10	0,900	11,05	9 341	9 174
11	1,000	8,66	10 085	—

по формуле Клапейрона-Клаузиуса L_k и по предложенной нами формуле L; совпадение получилось вполне удовлетворительное (табл. 11—15). Кроме того, были рассчитаны теплоты испарения трех систем по литературным данным: этиловый спирт — вода, пропиловый спирт — вода [3] и этиловый спирт — хлороформ [5]. Как это видно из табл. 16—18, и в этом случае имеет место хорошее совпадение между теплотами испарения, вычисленными по формуле Клапейрона-Клаузиуса и по предложенной нами формуле. Таким образом, предложенной формулой можно пользоваться также для вычисления теплот испарения реальных бинарных жидких смесей.

Воспользовавшись имеющимися в нашем распоряжении данными по коэффициентам активности компонентов, мы вычислили изменения химических потенциалов компонентов μ^E, свободной энергии F^E, энтропии S^E и теплосодержания H^E системы при переходе одного моля ее из бесконечно большого количества идеального раствора в реальный раствор того же состава. Расчеты указанных функций производились так же, как и в предыдущей работе [2].

Максимум изменения свободной энергии и теплосодержания изученных нами систем приходится приблизительно на эквимолекулярный состав. Наибольшие значения этих функций соответствуют системе метиловый спирт — дихлорэтан, которая из числа изученных нами наиболее сильно отклоняется от идеальной системы. Наименьшие отклонения имеет система изоамиловый спирт — дихлорэтан.

Максимум изменения энтропии S^E в системах, в которых имеет место образование азеотропных смесей, приходится приблизительно на состав азеотропной смеси.

Выводы

1. Изучено давление пара пяти систем, образованных дихлорэтаном со спиртами: метиловым, этиловым при 40, 50 и 60°; пропиловым, изобутиловым и изоамиловым при 50, 60, 70 и 80°.

2. Вычислены теплоты испарения указанных систем при одной температуре по предложенной формуле. Полученные данные хорошо совпадают с теплотами испарения, рассчитанными по уравнению Клапейрона-Клаузиуса.

3. Показано, что предложенной формулой можно пользоваться также для вычисления теплот испарения реальных бинарных жидких систем.

Среднеазиатский
государственный университет
Лаборатория физической химии
Ташкент

Поступила
6. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн. физ. хим., 22, 1126, 1948.
2. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн. физ. хим., 22, 1135, 1948.
3. М. С. Вревский, ЖРХО., 42, 702, 1349, 1910.
4. В. Киреев, Журн. физ. хим., 14, 996, 1940.
5. G. Scatchard a. C. L. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 60, 1278, 1938.

ЭНТРОПИЯ ИОНОВ В КРИСТАЛЛЕ И РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский

1. Аддитивность энтропии ионных кристаллов

Правило аддитивности энтропии для некоторых солей впервые было сформулировано Латимером [1], показавшим, что энтропия кристалла может быть представлена как сумма двух величин, из которых каждая характерна для одного из двух элементов и определяется атомным весом этого элемента. В дальнейшем это правило было развито Улихом [2]. В последнее время Гапон [3] рассчитал стандартные энтропии в кристаллическом состоянии для нескольких десятков ионов, условно принимая энтропию протона за нуль. В отличие от Латимера, Гапон чисто эмпирически устанавливает связь между энтропией иона и его радиусом для некоторых групп ионов. Автор полагает также, что правило аддитивности может быть распространено и на соединения со значительной долей ковалентной связи. Однако вычисленные Гапоном значения для некоторых ионов оказались недостоверными, а применение правила аддитивности к соединениям со значительной долей ковалентной связи приводит в некоторых случаях к невероятным результатам [4]. Кроме того, выбор энтропии протона в качестве исходной величины неудачен, так как чисто ионная связь с протоном практически никогда не наблюдается.

Исходя из вышеизложенного, мы решили ограничить применение правила аддитивности энтропий типичными ионными соединениями, а в качестве исходной величины принять значение энтропии иона калия, равное 10 энтропийным единицам. Выбор иона калия в качестве исходного мотивируется как наибольшей изученностью энтропий солей калия, так и тем обстоятельством, что почти все соли калия — типичные ионные соединения. В основу оценки численного значения энтропии K^+ положено допущение о том, что энтропии ионов относятся между собой, как логарифмы их атомных весов [1]; в качестве исходного значения принята энтропия KCl (19,8 кал/г).

Такое допущение, является известным приближением, однако, как будет показано ниже, в данном случае и более точное решение задачи о выборе исходного значения энтропии приводит практически к тому же результату.

Применяя это значение и наиболее достоверные величины энтропий солей, мы получили стандартные ионные энтропии для 21 иона. Сводка полученных значений приводится в табл. 1.

Для проверки правильности выбора стандартных ионных энтропий нами вычислены значения энтропии для 30 солей и сопоставлены с экспериментальными данными (табл. 2).

Только в двух случаях ($CaCl_2$ и $TlNO_3$) расхождение превышает две энтропийных единицы, в остальных случаях расхождение значительно меньше. Приведенные данные позволяют утверждать о соблюдении правила аддитивности ионных энтропий в случае ионных соединений.

Энтропия иона в кристалле, несомненно, зависит и от взаимного расположения ионов; так как ниже речь будет итти о зависимости между ионной энтропией и ионными радиусами Гольдшмидта, относящимися к октаэдри-

Таблица 1

Стандартные энтропии ионов в кристаллах

Ионы	Исходные соединения	Стандартн. энтропия	Стандартн. энтропия по уравнению (4)	Ионы	Исходные соединения	Стандартн. энтропия	Стандартн. энтропия по уравнению (4)
K^+	Принято	10,1	9,9	J^-	KJ	14,1	13,8
Na^+	NaCl	7,5	7,9	F^-	KF	5,8	7,7
Ag^+	Ag_2O	12,1	12,7	O^{--}	CaO	4,9	3,8
Tl^+	TlCl	15,0	14,9	OH^-	NaOH	6,7	—
Mg^{++}	Среднее знач.	1,0	1,8	NO_3^-	$Ca(NO_3)_2$	20,8	
Ca^{++}	CaF_2	4,8	5,4	CO_3^{--}	$CaCO_3$	16,3	—
Sr^{++}	SrO	8,1	8,7	SO_4^{--}	K_2SO_4	22,0	—
Ba^{++}	BaF_2	11,4	10,6	ClO_3^-	$KClO_3$	24,2	—
Pb^{++}	$PbCl_2$	13,0	11,5	BrO_3^-	$KBrO_3$	25,7	—
Cl^-	Принято	9,8	9,9	JO_3^-	KJO_3	26,2	—
Br^-	KBr	12,6	11,6				

Таблица 2

Энтропии некоторых солей, вычисленные по правилу аддитивности

Соедин.	$S_{выч}$	$S_{эксп}$	Разность	Соедин.	$S_{выч}$	$S_{эксп}$	Разность	Соедин.	$S_{выч}$	$S_{эксп}$	Разность
NaF	13,3	13,1	+0,2	$Ca(OH)_2$	18,2	17,4 18,9	—	$AgNO_3$	32,9	33,7	—0,8
AgCl	22,8	23,0	—0,2	$CaSO_4$	26,8	25,7	1,1	$TlNO_3$	35,8	38,1	—2,3
$MgCl_2$	20,6	21,4	—0,8	$BaSO_4$	33,4	31,5	1,9	$NaNO_3$	28,3	27,9	0,4
$CaCl_2$	24,4	27,2	—2,8	$PbSO_4$	35,0	35,2	—0,2	$Ba(NO_3)_2$	53,0	51,5	1,5
NaBr	20,1	20,1	0,0	$MgSO_4$	23,0	21,1	1,9	Na_2CO_3	31,3	32,5	—1,2
TlBr	27,6	26,8	0,8	Na_2SO_4	37,0	35,0 35,7 40,7	—	$MgCO_3$	17,3	15,7	1,6
AgBr	25,6	25,6	0,0	TlJ	29,1	29,9	—0,8	$SrCO_3$	24,4	23,2	1,2
$PbBr_2$	38,6	38,2	0,4	MgO	5,9	6,4	—0,5	Ag_2CO_3	41,0	42,5 40,0	—
NaJ	21,6	22,5	—0,9	BaO	16,3	16,8	—0,5	$BaCO_3$	27,7	26,7	1,0
$Mg(OH)_2$	14,4	15,1	—0,7	PbO	17,9	16,6 18,9	—	Ag_2SO_4	48,0	47,9	0,1

ческому антуражу иона, то и полученные значения следовало бы относить к кристаллам типа NaCl, но сравнение энтропии для различных полиморфных модификаций бинарных соединений показывает, что расхождения в этом случае лежат за пределами отклонений от правила аддитивности ионных энтропий, проверка которого и составляет цель настоящего раздела. Этим обстоятельством и объясняется то, что мы не учитывали роли структурных факторов. Оправданием такому подходу служит несомненный факт

аддитивности энтропии, установленный нами на основании экспериментальных данных.

Исходя из правила аддитивности ионных энтропий, можно оценивать с точностью до 1—2 энтропийных единиц энтропии десятков солей*.

2. Энтропия кристаллической решетки

Под энтропией кристаллической решетки мы понимаем изменение энтропии при переходе от ионного кристалла к идеальному газу, состоящему из тех же ионов, в стандартных условиях. Энтропию кристаллической решетки можно рассматривать как производную по температуре изменения свободной энергии при этом процессе. Для ионных кристаллов свободная энергия решетки в первую очередь определяется кулоновской энергией, зависящей от зарядов и радиусов ионов. Поэтому в первом приближении энтропию кристаллической решетки можно рассматривать как производную кулоновской энергии по температуре.

Анализ имеющихся в нашем распоряжении данных показывает, что изменение энтропии иона при переходе из кристаллической решетки в газообразное состояние (ΔS_c^i) может быть представлено следующим уравнением:

$$\Delta S_c^i = 25{,}7 + 1{,}5\,\frac{z^2}{r}, \tag{1}$$

где z — заряд иона, а r — его радиус.

Отсюда для энтропии кристаллической решетки ионного кристалла (ΔS_c) получаем:

$$\Delta S_c = 25{,}7\sum n + 1{,}5\sum\frac{z_i}{r_i}, \tag{2}$$

где Σn — число ионов, образующих молекулу данной соли, а z_i и r_i,—соответственно, заряды и радиусы ионов. Таким образом, энтропия кристаллической решетки ионного соединения определяется числом ионов в молекуле соли, их зарядами и радиусами.

Выведенные здесь соотношения позволяют более точно подойти к оценке факторов, определяющих величину энтропии иона в кристалле.

Энтропия газообразного одноатомного иона может быть вычислена при помощи уравнения Закура, имеющего для стандартных условий следующий вид:

$$S_g^i = {}^3/_2 R \ln A + 25{,}7 \tag{3}$$

(здесь S_g^i — энтропия газообразного иона, а A — его атомный вес).

Вычитая из этого уравнения изменение энтропии при переходе из кристалла в газообразное состояние (уравнение (1)), получаем следующее выражение для энтропии иона в кристалле (S_c^i)

$$S_c^i = {}^3/_2 R \ln A - 1{,}5\,\frac{z^2}{r}. \tag{4}$$

В табл. 1 приводятся, наряду с эмпирически найденными значениями ионных энтропий, значения, вычисленные по уравнению (4). Сопоставление этих двух рядов величин показывает, что расхождение между ними нигде не достигает двух энтропийных единиц. Уравнение (4) применяется

* Следует отметить, что получаемые в этом случае значения для энтропии $NaClO_3$ (31,7), $NaBrO_3$ (33,2), $NaJO_3$ (33,7), $AgClO_3$ (36,3), $AgBrO_3$ (37, 8), $TlClO_3$ (39, 2), $TlBrO_3$ (40, 7) и $TlJO_3$ (41, 2) не отличаются больше чем на 1,7 кал/град от значений, полученных Киреевым [5] при помощи развиваемого им «метода сравнения» [6].

нами, как видно из таблиц, для расчета энтропии однозарядных и двухзарядных катионов и анионов. Что касается ионов с более высокими зарядами, то все простые ионы этих типов образуют соединения со значительной долей ковалентной связи, и поэтому к ним правило аддитивности вряд ли приложимо.

Латимер [1] полагал, что энтропия иона обусловливается только его весом, в связи с чем и уравнение его оказалось приложимым лишь в весьма ограниченном числе случаев.

3. Изоэнтропийные ионные реакции

Правило аддитивности ионных энтропий позволяет наметить многочисленные группы химических реакций, сопровождающиеся одним и тем же изменением энтропии. Такими реакциями являются те, при которых один из ионов входит в кристаллическую решетку как исходного, так и конечного соединения. Для доказательства этого положения рассмотрим следующий процесс:

$$M^+X^- \rightarrow M^+Y^- + Z.$$

Изменение энтропии при этом процессе может быть выражено уравнением:

$$\Delta S = S_{MY} + S_Z - S_{MX}. \tag{5}$$

Применяя правило аддитивности ионных энтропий, находим значения S_{MY} и S_{MX}:

$$S_{MY} = S_{M^+} + S_{Y^-}, \tag{6}$$

$$S_{MX} = S_{M^+} + S_{X^-}. \tag{6a}$$

Подставляя значения S_{MY} и S_{MX} из уравнений (6) и (6а) в уравнение (5), получаем

$$\Delta S = S_{Y^-} + S_Z - S_{X^-}. \tag{7}$$

Следовательно, изменение энтропии в рассматриваемом процессе не зависит от природы иона M^+ и определяется уравнением (7). Очевидно, что совершенно аналогичные рассуждения могут быть применены и для процессов, при которых один и тот же анион входит в кристаллическую решетку исходного и конечного соединений.

Подобного рода группы реакций, характеризующиеся наличием одного и того же иона в исходном и конечном продуктах реакции и однотипным превращением иона противоположного заряда, мы будем называть изоэнтропийными ионными реакциями. Ниже приводятся некоторые примеры изоэнтропийных групп реакций:

$$MCO_3 = MO + CO_2,$$
$$MSO_4 = MO + SO_2 + {}^1/_2\,O_2,$$
$$M(NO_3)_2 = MO + 2NO_2 + {}^1/_2\,O_2,$$
$$M_2PtCl_6 = 2MCl + Pt + 2Cl_2,$$
$$M_2SnCl_6 = 2MCl + SnCl_4,$$
$$[Zn(NH_3)_6]X_2 = [Zn(NH_3)_4]X_2 + 2NH_3.$$

Разложение любых карбонатов, сульфатов, нитратов, гексахлороплатинатов, гексахлоростаннатов, гексаамминцинковых солей по вышеприведенным схемам будет сопровождаться всегда одинаковым для данной группы солей изменением энтропии, определяемым уравнением (7).

Для разложения карбонатов, например, получаем:

$$\Delta S = S_{O^{--}} + S_{CO_2} - S_{CO_3^{--}}$$
$$\Delta S = 4{,}9 + 51{,}1 - 16{,}3 = 39{,}7.$$

Некоторые из этих реакций Киреев [7] называл «подобными» и показал, что в этих случаях изменение энтропии, действительно, постоянно. Правило Киреева является, однако, частным случаем, вытекающим из правила аддитивности энтропий в форме, изложенной в этом сообщении.

4. Растворимость солей

Зависимость между растворимостью соли, теплотой и энтропией ее растворения выражается следующим уравнением:

$$nRT \ln a = L + T\Delta S, \tag{8}$$

где n — число ионов, образующих молекулу соли, a — активность в насыщенном растворе, L — теплота растворения, а ΔS — энтропия растворения (разность между энтропией растворенной и кристаллической соли).

Так как энтропия растворенной соли слагается из энтропий ионов в растворе, а энтропия кристаллической соли также является суммой ионных энтропий, то можно ввести понятие об ионной энтропии растворения, понимая под последней изменение энтропии иона при переходе его из кристаллической решетки в раствор с активностью, равной 1, т. е.

$$\Delta S_L^i = S_{aq}^i - S_c^i \tag{9}$$

где ΔS_L^i — ионная энтропия растворения, S_{aq}^i и S_c^i, соответственно, энтропия иона в водном растворе и в кристаллической решетке.

Следовательно, уравнение (8) можно представить следующим образом:

$$nRT \ln a = L + T \sum \Delta S_L^i. \tag{10}$$

Пользуясь этим уравнением и значениями растворимостей, коэффициентов активности и теплот растворения, заимствованных из справочных изданий [8, 9, 10], мы вычислили ионные энтропии растворения для 28 ионов. Сводка полученных значений приведена в табл. 3.

Таблица 3

Ионные энтропии растворения

Ионы	ΔS_L^i	Ионы	ΔS_L^i	Ионы	ΔS_L^i
Li^+	0,4	Pb^{++}	—9,1	ReO_4^-	18,8
Na^+	6,5	Ba^{++}	—5,0	$C_6H_2(NO_2)_3O^-$	5,7
Ag^+	6,5	F^-	—8,1	ClO_4^-	16,6
K^+	14,2	Cl^-	3,7	MnO_4^-	15,2
Tl^+	15,0	Br^-	7,1	CO_3^{--}	—28
Rb^+	16,6	J^-	11,2	SO_4^{--}	—18
Cs^+	17,4	JO_3^-	2,6	SiF_6^{--}	— 1,3
Mg^{++}	—32,6	NO_3^-	13,4	$PtCl_6^{--}$	— 6,6
Ca^{++}	—16,2	BrO_3^-	13,8		
Sr^{++}	—14,8	ClO_2^-	15,1		

Для многих солей, образованных ионами, приведенными в табл. 3, известна растворимость, но неизвестна теплота растворения. При помощи уравнения (10) в подобных случаях можно вычислить неизвестную теплоту растворения. Ценность предлагаемого нами метода вычисления теплот

растворения мы видим в том, что он позволяет находить теплоты растворения трудно растворимых солей. Известно, что прямое определение теплот растворения в этом случае связано с большими затруднениями.

По теплотам растворения можно вычислить теплоты образования соответствующих солей, исходя из теплот образования ионов в водном растворе. Точность определения при этом методе составляет ±0,8 ккал.

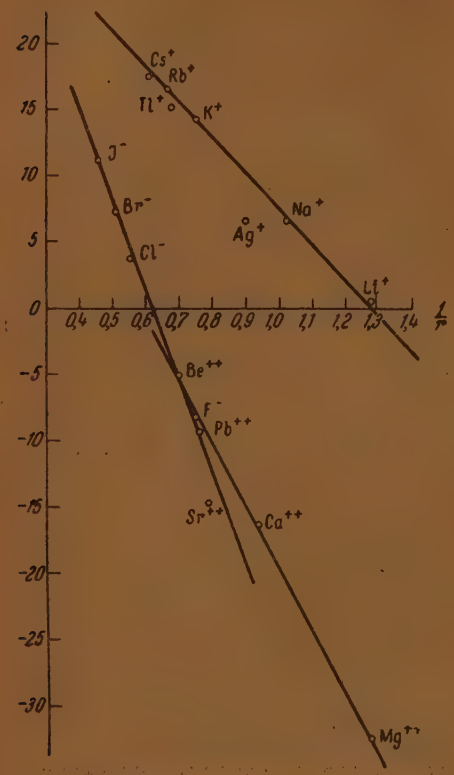


Рис. 1. Энтропия растворения ионов

Приведем в качестве примера растворение хлористого серебра в воде. Теплота растворения, вычисленная по нашему методу, —16,4 ккал. Питцер и Смис [11], основываясь на данных Ланге и Фуосса и делая допущение о приблизительном равенстве теплот разбавления нитратов серебра и калия, нашли —15,7. Расхождение 5%; в действительности оно еще меньше, так как Ланге и Фуосс работали методом осаждения, а для стабильной кристаллической формы значение должно получиться бо́льшее, еще ближе стоящее к нашей оценке.

Действительно, вычисленная по нашему методу теплота образования хлористого серебра $\Delta H_{298} = -30{,}9$ ккал, в то время как Россини и Биховский [10], исходя из критического анализа данных двенадцати исследователей, предлагают значение $\Delta H_{298} = -30{,}3$, отличающееся от нашей только на 0,6 ккал.

Мы специально остановились на иллюстрациях плодотворности данного метода в термохи

Таблица 4

Теплоты растворения и теплоты образования некоторых солей, вычисленные из их растворимостей

Соли	Теплота растворения	Теплота образования	Соли	Теплота растворения	Теплота образования
$RbBrO_3$	—11,8	84,0	$TlBr$	—13,6	41,5
$RbMnO_4$	—13,3	196,6	$TlJO_3$	—12,7	66,4
$RbReO_4$	—14,5	299,7	$TlReO_4$	—16,4	239,8
Rb_2PtCl_6	—20,7	308,3	Tl_2CO_3	— 3,7	162,6
$CsClO_3$	—11,6	94,3	$AgCl$	—16,4	30,9
$CsBrO_3$	—12,0	85,2	$AgBr$	—20,8	24,3
$CsMnO_4$	—15,8	200,1	$AgBrO_3$	—11,8	—2,2
$CsReO_4$	—15,6	301,8	$AgJO_3$	—12,9	42,2
$CsJO_3$	— 9,2	125,7	$AgReO_4$	—13,2	212,2
$CsPtCl_6$	—23,7	313,3	$Ba(ReO_4)_2$	—13,0	589,8
$TlClO_3$	—11,6	31,5	$Pb(JO_3)_2$	—16,3	125,5
$TlClO_4$	—11,1	49,8			

мин. В табл. 4 приводятся вычисленные нами данные для 23 солей.

Во всех случаях коэффициент активности находился путем сравнения с коэффициентами активности растворов солей аналогичного типа.

Энтропия растворения иона представляет разность между энтропией перехода иона из кристалла в газообразное состояние и его энтропией гидратации. Исходя из того, что оба эти процесса определяются зарядами ионов и их радиусами [12, 13], можно было предполагать наличие линейной зависимости между энтропией растворения ионов и величиной, обратной радиусу иона. Действительно, почти для всех изученных простых ионов эта зависимость хорошо соблюдается, как это видно из рис. 1. Более или менее значительные отклонения наблюдаются лишь для ионов Sr^{++} и Ag^{+}.

Зависимость ионной энтропии растворения от радиусов ионов может быть представлена следующими уравнениями:

однозарядные катионы: $$\Delta S_L^i = 34{,}2 - \frac{26{,}8}{r}, \tag{11}$$

двухзарядные катионы: $$\Delta S_L^i = 29{,}3 - \frac{49{,}6}{r}, \tag{12}$$

однозарядные анионы: $$\Delta S_L^i = 40{,}8 - \frac{66}{r}. \tag{13}$$

Из выведенных соотношений представляется возможным, пользуясь уравнением (10), наметить общую картину растворимости солей в зависимости от радиусов ионов, составляющих соль.

Теплота растворения соли может быть представлена следующим выражением:

$$L = L^{+} + L^{-} - U, \tag{14}$$

где L^{+} и L^{-}, соответственно, теплоты гидратации катиона и аниона, образующих данную соль, а U — энергия решетки. Все величины, входящие в правую часть уравнения (14), определяются для ионных соединений зарядами и радиусами ионов. Исходя из этого, мы представили теплоты растворения солей данного типа как функции двух переменных радиуса катиона и радиуса аниона. При этом теплоты гидратации ионов находились графической интерполяцией с использованием значений для наиболее полно термохимически изученных ионов, а энергия решетки вычислялась по уравнению Капустинского [14].

Оказалось, что в случае солей типа MX_2 минимальные значения теплот растворения характерны для солей, образованных ионами с примерно равными радиусами, при условии, что радиусы обоих ионов или значительно больше 1,4 Å или значительно меньше. Максимальные значения теплот растворения характерны для солей с резко отличающимися радиусами ионов.

В случае солей типа MX минимальное значение теплоты растворения достигается при одновременном увеличении радиусов обоих ионов, при этом соли с равными радиусами ионов не отличаются минимальной теплотой растворения.

Так как теплота растворения соли есть функция радиусов ионов, составляющих данную соль, то и растворимость солей, как это следует из уравнений (10, (11), (12) и (13), может быть представлена как функция этих двух переменных.

Для изучения этой зависимости мы подставляли в уравнение (10) значения теплот растворения, вычисленные вышеописанным способом, и значения энтропий растворения, вычисленные по уравнениям (11), (12) и (13). Полученные значения $nRT \ln a$ представлены на рис. 2 и 3.

На этих рисунках по оси абсцисс отложены значения радиусов катионов, а по оси ординат значения радиусов анионов. Точки с одинаковыми значениями $nRT\ln a$ соединены сплошными линиями.

Приведенные рисунки в самых общих чертах показывают зависимость растворимости солей от радиусов ионов, их составляющих. В ряду солей с данным ионом растворимость обусловливается в первую очередь отношением радиусов катиона и аниона. Для солей типа MX минимальное

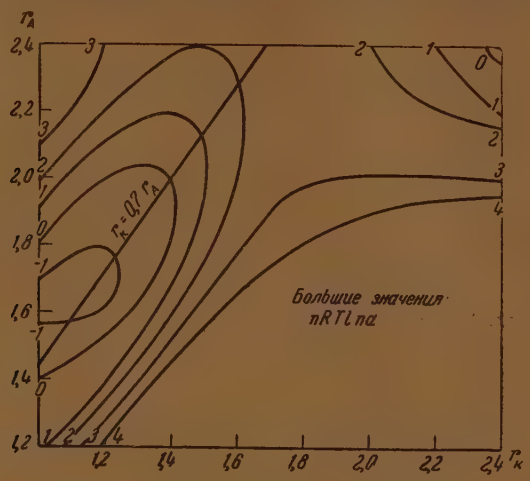


Рис. 2. Растворимости солей типа MX

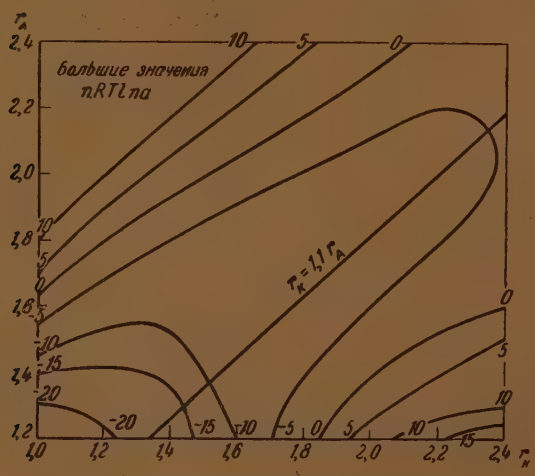


Рис. 3. Растворимости солей типа MX_2

значение растворимости достигается при $r_k/r_a \approx 0,7$, а для солей типа MX_2 при $r_k/r_a \approx 1,1$. Следовательно, распространенное мнение, что минимальная растворимость достигается при равенстве объемов ионов [15], ошибочно; для каждого типа соли имеется свое характерное отношение радиусов ионов, при котором этот минимум достигается.

Кроме того, оказывается, что растворимость зависит также и от абсолютных размеров ионов: для солей с вышеуказанными отношениями радиусов ионов растворимость тем ниже, чем меньше абсолютные размеры обоих ионов.

Эти выводы являются известным упрощением зависимостей, отражаемых диаграммами. В частности, следует указать на наличие дополнительной области низких растворимостей для солей типа MX в случае больших значений радиусов обоих ионов (больше 2 Å); наличие этой области не вытекает из приведенных выводов.

То обстоятельство, что теплота гидратации многоатомных и комплексных ионов, так же как и энтропия их в растворе, в значительной степени обусловливается факторами, действующими в случае простых ионов, позволяет нам утверждать о возможности распространения полученных выводов и на эту группу соединений.

В заключение следует указать, что нами дана общая картина растворимости для типично ионных соединений, образованных сферическими ионами. В более сложных случаях (наличие значительной доли ковалентной связи в кристаллической решетке, наличие дипольных моментов внутри ионов и т. д.) необходимо учитывать все эти обстоятельства, так как влияние последних может быть весьма существенным.

Выводы

1. Вычислены значения стандартных энтропий ионов в кристалле для 21 иона и предложено уравнение, связывающее энтропию иона с его весом, зарядом и радиусом.

2. Введено понятие об энтропии кристаллической решетки и, исходя из правила аддитивности энтропий ионных соединений, предложено уравнение для ее приближенного расчета.

3. Введено понятие об изоэнтропийных реакциях и предложен метод расчета изменения энтропии для этих групп реакций.

4. Введено понятие об ионной энтропии растворения; показано, что энтропия растворения иона определяется его радиусом и зарядом; вычислены энтропии растворения для 28 ионов.

5. Предложен новый способ вычисления теплот растворения, исходя из растворимости соли и ионных энтропий растворения; с применением этого способа вычислены теплоты растворения и теплоты образования для 23 солей.

6. Выведены общие закономерности, связывающие растворимость типичных ионных соединений с радиусами ионов, входящих в их состав.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила
26. I. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer, Journ. Am. Chem. Soc., **43**, 818, 1921.
2. Улих, Химическая термодинамика, ГХТИ, Л., 1933.
3. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 941, 1946.
4. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. хим., **21**, 629, 1947.
5. В. А. Киреев, Журн. общ. хим., **16**, 1199, 1946.
6. В. А. Киреев, Acta Physicochimica URSS, **20**, 905, 1945.
7. В. А. Киреев, Acta Physicochimica URSS, **21**, 159, 1946.
8. Int. Crit. Tables.
9. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen.
10. F. Bichowsky, F. Rossini, The Thermochemistry, N. Y., 1936.
11. Pitzer a. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2633, 1937.
12. А. Ф. Капустинский, Acta Physicochim. URSS, **14**, 503, 1941.
13. W. M. Latimer, Chem. Rev., **18**, 349, 1936.
14. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. хим., **13**, 497, 1943.
15. F. Ephraim, Ber., **54**, 379, 1921.

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА» ИЗДАТЕЛЬСТВА АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва, Б. Черкасский пер., 2
Расчетный счет № 150376 в Московской городской конторе Госбанка

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:

1. Известия Сектора физико-химического анализа. Основаны Н. С. Курнаковым в 1918 г. Редакционная коллегия: Г. Г. Уразов, С. А. Погодин, П. П. Лепешков. Том XV. М.—Л. Изд-во АН СССР. 1947 г. 299 стр., с илл. (Акад. Наук СССР, Ин-т общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова), ц. 26 руб.

В книге помещено 20 работ.

Применение геометрии четырех измерений к построению равновесных физико-химических диаграмм. О твердых растворах магния в свинце, серебра в алюминии, лития в свинце. О тройных сплавах свинца с натрием и литием и др.

2. То же. Том XVI. Вып. 2. 1946 г. 320 стр., с илл., ц. 30 руб.

В этом выпуске изложены материалы совещания по физико-химическому анализу твердых растворов, созванного Отделением химических наук и Ин-том общей и неорганической химии АН СССР в Москве с 13—18 ноября 1944 г.

В их числе: параметры измерения величины зерна некоторых сталей в процессе рекристаллизации их при горячей обработке; исследование сплавов железа с марганцем и хромом; о тройных твердых растворах на алюминиевой основе и др.

3. То же. Том XVI. Вып. 3. 1948 г. 155 стр., ц. 14 руб.

Настоящий сборник содержит материалы совещания по физико-химическому анализу неметаллических твердых растворов, созванного АН СССР в 1944 г.

В сборнике помещены статьи по различным твердым растворам: стекла, калийных солей Волга—Эмбы, силикатов, фосфатов калия и аммония, высших жирных кислот, триглицеридов и др.

4. То же. Том XVI. Вып. 4. М.—Л. 1948 г. 190 стр., ц. 14 руб.

Выпуск содержит ряд оригинальных статей по физико-химическому анализу металлических и соляных твердых растворов. В этих статьях большое внимание уделено ряду актуальных вопросов: превращениям в закаленной стали и легких сплавах, химической стойкости металлических твердых растворов и др.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6, корп. «Б»; Ленинград, Литейный пр., 53а; Киев, ул. Б. Владимирская, 53; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Свердловск, ул. Малышева, 58.

Иногородним заказчикам книги высылаются наложенным платежом.

С заказами обращаться по адресу: Москва, Б. Черкасский пер., 2,

«АКАДЕМКНИГА»

XXXI ГОДОВЩИНА ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

Народы Советского Союза отмечают знаменательную историческую дату — годовщину Великой Октябрьской социалистической революции.

Под руководством большевистской партии, великих вождей Ленина и Сталина рабочие и крестьяне нашей Родины создали могучее социалистическое государство трудящихся.

Истекшие годы были годами величайших исторических побед советского народа. Разгромив в ожесточенной борьбе интервентов, советский народ в кратчайший, невиданный в истории срок превратил свою Родину из отсталой аграрной страны в могучую индустриальную державу, страну передовой промышленности и передового социалистического сельского хозяйства.

Отстояв с величайшим героизмом и самопожертвованием в Великой Отечественной войне свою Родину и разгромив немецко-фашистских империалистических захватчиков, советский народ спас цивилизацию и культуру человечества от уничтожения ее полчищами фашистских варваров.

Советский Союз сплотил силы стран народных демократий и создал мощный демократический фронт против современных империалистических поджигателей войны.

Октябрьская революция создала небывалые возможности для самого широкого развития науки, искусства и других областей культуры в нашей стране.

В ряду крупнейших успехов в строительстве социалистического государства советский народ с естественной гордостью отмечает выдающиеся достижения отечественной науки.

В этом году исполнилось 10 лет со знаменательного для советской науки выступления товарища Сталина на приеме работников Высшей школы. Великий вождь народа товарищ Сталин указал, что подлинной наукой может считаться лишь такая наука, которая «не отгораживается от народа, а готова служить народу, готова передать народу все завоевания науки, которая обслуживает народ не по принуждению, а добровольно, с охотой». Эти слова товарища Сталина вошли глубоко в сознание всех работников советской науки и определили основные пути развития науки в Советском Союзе.

Партия, Правительство Советского Союза и лично товарищ Сталин постоянно проявляют величайшую заботу о советской науке, путях ее развития.

Крупнейшее значение для всей советской науки, а не только для агробиологии, имеет происходившая в этом году сессия Всесоюзной академии сельскохозяйственных наук имени В. И. Ленина. Победа передового материалистического мичуринского учения и разгром реакционного идеалистического вейсманизма (менделизма-морганизма) окажет глубокое влияние на дальнейшее развитие всех разделов естествознания. Доклад Т. Д. Лысенко, одобренный ЦК ВКП(б), решает общие коренные для советского естествознания проблемы. В стране социализма наука должна указывать пути для решения задач, выдвигаемых практикой социалисти-

ческого строительства, задач промышленности и сельского хозяйства. Науке, оторванной от жизни, формалистической и схоластической, скопированной с худших образцов буржуазной науки, не место в нашей стране — она недостойна называться наукой.

На примере вейсманистов (менделистов-морганистов) можно видеть, в какой тупик заводит низкопоклонство перед западной буржуазной наукой, сочетающееся с недооценкой выдающихся достижений отечественной науки, непонимание классовой сущности науки и отрыв от практики социалистического строительства.

Обострение противоречий между антиимпериалистическим и демократическим лагерем, во главе которого стоит СССР, с одной стороны, и лагерем империалистическим и антидемократическим, — с другой, вновь и с особой силой подчеркнуло порочность и ложность концепций о международном космополитическом характере науки, якобы стоящей в стороне от борьбы классов и служащей «всеобщему» прогрессу.

Физическая химия является теоретической основой химической науки. Она весьма тесно переплетается с многочисленными разделами естественных наук и техники. Физическая химия все больше проникает в биологические науки, медицину и в то же время все больше возрастает ее значение для техники и, в частности, для таких важнейших отраслей промышленности, как химическая, металлургическая, энергетическая.

Основные направления нашей отечественной физической химии решают фундаментальные проблемы теории и успешно взаимодействуют с практикой. Все же не полностью еще изжиты формалистические элементы в отдельных исследованиях, низкопоклонство и угодничество перед буржуазной западной наукой, недооценка значения работ выдающихся представителей отечественной физико-химической науки. Еще имеются схоластичность в постановке задач, беспредметность в исследовании, пассивность в осуществлении связи с практикой, с жизнью, недопустимо медленное внедрение достижений физико-химической науки в промышленность и сельское хозяйство.

Для искоренения этих серьезных недостатков необходимо дальнейшее развитие научной критики и самокритики, усиление организованной связи с производством, творческого взаимодействия между учеными и инженерами. Мудрое решение Правительства об организации Комитета по новой технике при Совете Министров СССР будет способствовать и уже начало способствовать усилению творческого контакта науки и техники.

Для развития науки столь же необходима организация творческого взаимодействия между учеными, работающими в разных учреждениях, но в одной области (например, в области катализа). Без творческой связи физико-химических центров с центрами развития органической и неорганической химии нельзя полноценно и всесторонне решать актуальные задачи теории и практики. Между тем связь эта недостаточна.

В большей степени в химии должны вводиться методы и принципы современной физики и в этом отношении надо развивать контакт химических институтов и кафедр с физическими.

Академия Наук и Химическое общество им. Менделеева должны развивать и закреплять это взаимодействие между отраслями химии и между различными химическими учреждениями, чтобы соединенными усилиями добиваться решения важнейших теоретических проблем науки и важнейших задач новой техники.

Необходимо подчеркнуть, что решение глубоких вопросов теории и практики невозможно без постоянного творческого освоения работниками науки учения Маркса — Энгельса — Ленина — Сталина. Оно дает возможность ученым правильно и по-новому ставить большие научные проблемы, критически относиться к ряду положений буржуазной науки, итти собственным путем вперед к завоеванию природы.

Великий вождь трудящихся, товарищ Сталин поставил перед советской наукой задачу — догнать и превзойти достижения науки в зарубежных странах.

Вооруженные передовым марксистско-ленинским мировоззрением, окруженные любовью и поддержкой всего советского народа, советские ученые выполнят задачу, поставленную перед ними великим вождем и учителем — товарищем Сталиным.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Ag_7NO_{11}

З. В. Звонкова и Г. С. Жданов

Изучение структуры Ag_7NO_{11} является важным этапом рентгенографического исследования системы серебро — кислород.

Кристаллы Ag_7NO_{11} получаются посредством анодного окисления раствора $AgNO_3$ [1]. Валовая формула Ag_7NO_{11} установлена в начале этого столетия и подтверждена Нойесом с сотрудниками [2], определившими химический состав соединения: $Ag_1O_{1,148}(NO_3)_{0,153}$.

Ag_7NO_{11} — черные кристаллы октаэдрического габитуса, вытянутые вдоль одной из четверных осей октаэдра.

Рентгенографическое исследование Ag_7NO_{11} произведено Бреккеном [3], установившим кубическую гранецентрированную ячейку $a = 9,870 \pm 0,003$ Å и наличие псевдоячейки с длиной ребра элементарного куба $a/2$, в которой индицируются все наблюдающиеся сильные интерференции. Идентичность дебаеграммы Ag_7NO_{11} с дебаеграмами препаратов, содержащих различные анионы F,Cl и S, свидетельствует о стабильности структуры.

Кристаллическая структура Бреккеном не расшифрована. Априорно приняв плотность кристалла равной плотности Ag_2O (7,4) и AgO (7,44), он получил число молекул Ag_2O_3 (N) в ячейке $Z = 16$. Неправильная модель структуры не позволила удовлетворительно локализовать атомы кислорода в трех возможных пространственных группах T_d^2, O^3 и O_h^5. Неверным оказалось также размещение атомов азота. Не было указано размещение атомов азота, так же как и оставлен открытым вопрос о существовании группы NO_3 в целом.

Нами проведено независимое структурное исследование кристалла Ag_7NO_{11}. Препараты были синтезированы научным сотрудником лаборатории неорганической химии института им. Карпова А. Б. Нейдингом.

Для определения размера элементарной ячейки были сняты дебаеграммы на Cu—K_α-излучении в камере с диаметром кассеты $D = 56,4$ мм. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния d, вычисленные с применением поправки Хаддинга на смещение линий из-за поглощения рентгеновских лучей тяжелыми атомами серебра.

Сравнение дебаеграммы Ag_7NO_{11} с дебаеграммами Ag и Ag_2O (рис. 1) показывает, что дебаеграмма Ag_7NO_{11}, кроме линий, типичных для гранецентрированной решетки серебра, содержит ряд дополнительных линий. Эта дебаеграмма индицируется в кубической элементарной ячейке с периодом $a = 9,87$ Å по формуле:

$$1/d^2 = \frac{4h^2 + 4k^2 + 4e^2 + p}{4a^2},$$

где $p = 0,1$ и 3.

Статистика погасаний устанавливает гранецентрированную ячейку с базисом (000; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2).

Результат индицирования приведен в табл. 1. Принимая плотность кристалла по данным А. Б. Нейдинга $\sigma = 6,61$, находим число молекул в элементарной ячейке

$$Z = \frac{6,61 \cdot 0,605 \cdot 964,4}{945,3} = 4,08 \approx 4.$$

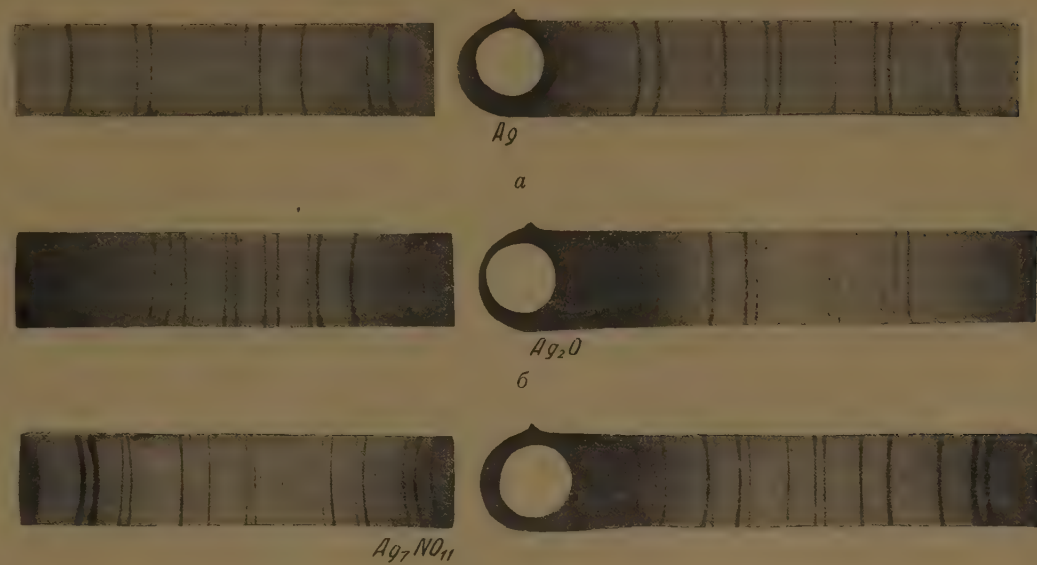


Рис.

Таблица 1

Данные расчета дебаеграммы Ag_7NO_{11}

№ п/п.	hkl	$d_{эксп}$	$d_{вычисл}$	$J_{эксп}$	№ п/п.	hkl	$d_{эксп}$	$d_{вычисл}$	$J_{эксп}$
1	222	2,839	2,849	95	21	840	1,103	1,103	60
2	400	2,459	2,467	56	22	911/753	1,084	1,083	9
3	331	2,262	2,264	15	23	664	1,053	1,052	6
4	422	2,000	2,015	10	24	931	1,036	1,035	2
5	511/333	1,895	1,899	7	25	844	1,006	1,007	63
6	440	1,745	1,745	98	26	933/771/755	0,993	0,992	5
7	531	1,669	1,669	17	27	10.20.862	0,966	0,968	не фотом.
8	600/442	1,648	1,645	не фотом.	28	666.10.22	0,950	0,950	86
9	620	1,558	1,560	не фотом.	29	10.40.864	0,918	0,916	не фотом.
10	622	1,486	1,488	122	30	10.42	0,901	0,901	не фотом.
11	444	1,422	1,424	30	31	11.11.775	0,889	0,890	не фотом.
12	711/551	1,384	1,382	7	32	880	0,873	0,873	33
13	640	1,369	1,369	не фотом.	33	11.31/971/955	0,863	0,862	8
14	642	1,315	1,318	8	34	10.60.866	0,847	0,847	9
15	731/553	1,285	1,287	не фотом.	35	10.62	0,835	0,833	126
16	800	1,233	1,234	28	36	12.00	0,823	0,823	81
17	733	1,205	1,206	не фотом.	37	11.51/777	0,814	0,814	не фотом.
18	820/644	1,197	1,197	не фотом.	38	12.22/10.64	0,8[illegible]2	0,801	не фотом.
19	822/660	1,162	1,163	не фотом.	39	12.42/10.80/886	0,779	0,771	не фотом.
0	662	1,133	1,132	75					

Для количественного определения интенсивности произведено фотометрирование почернений линий дебаеграмм. Для повышения точности фотометрирования снималась кривая почернения с помощью ступенчатого клина. Техника построения клина заключается в нанесении марок почернения на поле дебаеграммы при помощи особого прибора, сконструированного в нашей лаборатории [4].

Как видно из рентгенограмм, в решетке Ag_2O происходит более быстрое затухание интерференций высоких порядков, чем в решетке Ag_7NO_{11}. Это типично, повидимому, для решетки типа куприта, где имеется большое число незаполненных тетраэдрических дыр.

Исследование по методу Дебая показало усиление линий, отвечающих гранецентрированной решетке с периодом $a/2$, что приводит к размещению 28 тяжелых атомов серебра по узлам этой гранецентрированной решетки. Согласно принятой нами гипотезе, четыре вакантных узла в этой решетке заняты группами NO_3, тогда как 32 атома O размещаются по 64 вакантным тетраэдрическим местам гранецентрированной решетки, лежащей в основе структуры Ag_7NO_{11}. Предложенную модель структуры можно проверить построением соответствующей проекции электронной плотности, которая сможет выявить расположение легких атомов.

Для построения наиболее удобной проекции электронной плотности на плоскость (110) были сняты вейсенбергограммы экваториальной слоевой линии по оси [110] на Cu-излучении.

Для улучшения аппроксимации функции электронной плотности при построении рядов приходится использовать структурные амплитуды интерференций различной интенсивности. С целью измерения интенсивностей как слабых, так и сильных рефлексов кристалла Ag_7NO_{11} в наиболее чувствительной области средних почернений, применялась различная экспозиция съемок от 2 до 60 час. (пленка Агфа). Интенсивности α- и β- рефлексов были определены визуально при помощи шкал с марками почернения [5].

Усредненные значения структурных амплитуд $F(hkl)$ даны в табл. 2.

Таблица 2

Усредненные значения структурных амплитуд $F(hkl)$

№ п/п.	hkl	OKL	F	№ п/п.	hkl	OKL	F
1	111	021	8	20	800	008	101
2	200	002	10	21	733	067	20
3	220	040	5	22	644	086	7
4	311	—	0	23	822	048	10
5	222	042	140	24	660	012,0	10
6	400	004	90	25	555	—	0
7	331	061	25	26	662	012,2	130
8	422	044	11	27	911	—	0
9	511	025	10	28	664	012,4	16
10	333	—	0	29	844	088	121
11	440	080	110	30	933	069	11
12	600	—	0	31	771	014,1	18
13	442	082	26	32	755	010,7	13
14	533	065	10	33	10.00	—	0
15	622	046	90	34	773	—	0
16	444	084	130	35	10.22	041,0	80
17	711	027	18	36	666	012,6	116
18	551	010,1	18	37	775	014,5	8
19	553	010,3	16	38	880	016,0	118

Координаты всех атомов структуры Ag_7NO_{11} были установлены применением F-рядов.

В силу четности функции электронной плотности $\rho(YZ)$ кристалла ($F_{KL} = F_{\overline{K}L}$) разложение функции не содержит синусов и имеет вид: $\rho(yz) = \sum_K \sum_L F_{OKL} \cos 2\pi(KY + LZ)$, где HKL, в данном случае OKL, — индексы в орторомбических осях.

При суммировании двухмерных рядов были взяты положительные знаки структурных амплитуд сильных интерференций и отрицательные знаки — слабых интерференций. Результат суммирования дан в табл. 3.

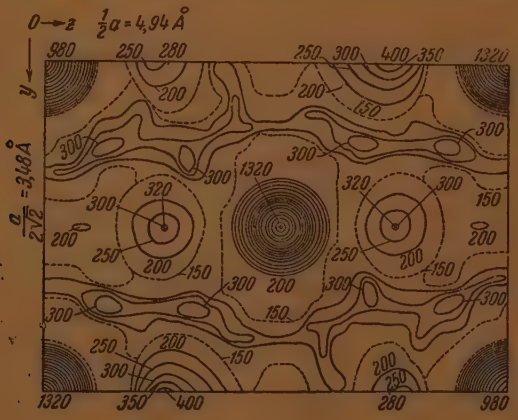


Рис. 2

Рассмотрение изображения проекции электронной плотности (рис. 2) позволяет непосредственно приписать координаты максимумов элек-

Таблица 3

Функция электронной плотности $\rho\ (yz)$ кристалла Ag_7NO_{11}

z / y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	983	784	377	117	134	257	278	198	145	218	193	159	114	117	161	254	263	348	390	285	118	139	521	1160	1315
1	578	455	214	90	141	164	178	182	93	128	240	193	164	159	164	142	163	274	238	160	97	64	260	585	742
2	68	86	114	190	166	251	158	165	106	189	242	231	214	231	244	195	114	167	146	213	110	122	44	16	0
3	118	157	243	302	301	261	241	263	289	263	169	67	32	97	217	297	295	245	215	243	291	290	211	107	58
4	218	230	228	172	102	99	183	259	285	133	47	11	28	7	37	123	259	233	161	93	106	180	232	228	214
5	166	170	160	109	76	127	219	230	142	129	309	616	748	576	243	151	88	196	201	111	58	89	140	158	154
6	126	139	227	139	166	245	314	257	120	151	539	1067	1318	1067	539	151	120	257	314	245	166	139	227	139	126
7	154	158	140	89	58	111	201	196	88	151	243	576	748	616	309	129	142	230	219	127	76	109	160	170	166
8	214	228	232	180	106	93	161	233	259	123	37	7	28	11	47	133	285	259	183	99	102	172	228	230	218
9	58	107	211	290	291	243	215	245	295	297	217	97	32	67	169	263	289	263	241	261	301	302	243	157	118
10	0	16	44	122	110	213	146	167	114	195	244	231	214	231	242	189	106	165	158	251	166	190	114	86	68
11	742	585	260	64	97	160	238	274	163	142	164	159	164	193	240	128	93	182	178	164	141	90	214	455	578
12	1315	1160	521	139	118	285	390	348	263	254	161	117	114	159	193	218	145	198	278	257	134	117	377	784	983

тронной плотности $y = 1/8$, $z = 1/8$; $y = 1/4$, $z = 1/8$; $y = 0$, $z = 3/8$ и $y = 2/8$, $z = 3/8$ атомам кислорода и координаты максимумов электронной плотности $y = 0$, $z = 0$; $y = 1{,}4$, $z = 1/2$ группам NO_3.

Переходим теперь к определению пространственной группы кристалла.

Гранецентрированная трансляционная решетка приводит к одиннадцати возможным пространственным группам:

$$O_h^5,\ O_h^6,\ O_h^7,\ O_h^8,\ O^3,\ O^4,\ T_d^2,\ T_d^5,\ T_h^3,\ T_h^4 \text{ и } T^2.$$

Элементарная ячейка содержит 4 молекулы Ag_7NO_{11}; следовательно, надлежит разместить в ней 28 атомов Ag, 32 атома O и 4 группы NO_3.

Пространственные группы O_h^6, O_h^7, O_h^8, O^4, T_d^5, T_h^4 исключаются из-за отсутствия 4-кратных положений, а группы T_d^2 и T^2 — 32-кратных положений. Следовательно, остаются три голоэдрические кубические пространственные группы T_d^2, O^3 и O_h^5.

Вероятно кристалл принадлежит к классу O_h, так как симметрия октаэдра несовместима с классами T_d и T; кроме того, нет никаких оснований приписывать атомам ограниченную симметрию, присущую группам T_d^2 и O^3. В таком случае пространственная группа будет O_h^5, в которой имеем следующее размещение атомов по комплексам

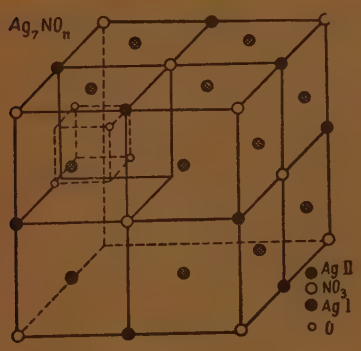


Рис. 3

$$4\ NO_3\ (4a): 000,$$
$$4\ Ag_I\ (4b): {}^1/_2\ {}^1/_2\ {}^1/_2,$$
$$24\ Ag_{II}\ (24d): 0\ {}^1/_2\ {}^1/_4,$$
$$32\ O\ (32f): x\ x\ x.$$

Отсутствие 12-кратных положений для размещения трех кислородов четырех групп NO_3 заставляет принять свободное вращение группы NO_2, обладающей плоской треугольной конфигурацией.

Подставляя координаты атомов в формулу для структурной амплитуды $F(hkl)$, получим выражение:

$$F(hkl) = 4f_{NO_3} + 4f_{Ag}(-1)^h + 8f_{Ag}\left(\cos\frac{\pi h}{2}\cos\frac{\pi k}{2} + \right.$$
$$\left. + \cos\frac{\pi h}{2}\cos\frac{\pi l}{2} + \cos\frac{\pi k}{2}\cos\frac{\pi l}{2}\right) + 32\, f_0 \cos\frac{\pi h}{4}\cos\frac{\pi k}{4}\cos\frac{\pi l}{4}.$$

Из формулы $F(hkl)$ видно, что появление дополнительных слабых интерференций вызвано присутствием «сверхструктуры» Ag_INO_3 типа каменной соли в структуре Ag_7NO_{11}, а также законом размещения 32 атомов кислорода, занимающих половину тетраэдрических «дыр».

В структуре Ag_7NO_{11} (рис. 3) атомы серебра Ag_{II} образуют 8 гранецентрированных решеток с вдвое меньшим ребром элементарной ячейки, в которых отсутствует одна четверть атомов. Атомы Ag_I и группы NO_3 замещают в построенной из таких ячеек решетке отсутствующие атомы Ag_{II}, поэтому для описания этой структуры надо удвоить длину ребра ячейки, т. е. взять ячейку, в 8 раз большую по объему, чем псевдоячейка.

В такой решетке имеется 64 тетраэдрические дыры, из них одна половина окружена тремя атомами Ag_{II} и одной группой NO_3 и другая половина — тремя атомами Ag_{II} и одним атомом Ag_I. Атомы кислорода находятся в тетраэдрах, в вершинах которых расположены атомы Ag_I и Ag_{II}.

Применение кристаллохимических представлений позволяет описать Ag_7NO_{11}, как своеобразное комплексное соединение.

В структуре Ag_7NO_{11} атомы Ag_I и Ag_{II} кристаллохимически различны. Подобно структуре PdO [6] и CuO [7] вокруг атомов серебра Ag_{II} расположен деформированный валентный квадрат кислородов (гибридизация dsp^2-электронов).

В отличие от атомов Ag_{II} атомы Ag_I расположены в центре куба, образованного кислородами, и, следовательно, образуют ионные связи [8].

Симметрия группы O_h^5 допускает вариацию параметра X, в 32-кратном комплексе 32 f посредством сдвига атомов кислорода по пространственной диагонали куба. Область сдвига параметра X следует ограничить пределом, соответствующим межатомному расстоянию Ag_{II}—O 2,04—2,08 Å, определенному по структурам Ag_2O [9] и AgO (наши предварительные данные). В таком случае межатомное расстояние Ag_I — O равно 2,39 Å и находится в согласии с экспериментальными данными по структурам солей серебра типа шпинелей [10].

Расчет интенсивностей не позволяет определить параметр X атомов кислорода из-за сильного различия рассеивающей способности серебра и кислорода и устанавливает лишь приблизительно расположение атомов кислорода в симметричном положении в центрах тетраэдров ($X = 3/8$).

Для решения проблемы химической связи в твердых соединениях большие возможности представляет анализ электронной плотности. Однако в структурном анализе точность локализации максимумов с помощью F- и F^2- рядов методически недостаточно строго выяснена. Как видно по проекции, межатомные расстояния Ag_I — O и Ag_{II} — O для структуры Ag_7NO_{11} равны Ag_I — O 2,26 Å и Ag_{II} — O 2,12 Å.

Мы предполагаем более детально теоретически рассмотреть вопрос о влиянии наличия волн обрыва и искажения формы максимумов электронной плотности на сдвиг реальных атомов.

Кристаллохимическая законченность структуры Ag_7NO_{11} подтверждает валовую формулу сложного химического соединения $2\,(Ag_{II})_3O_4 \cdot Ag_I NO_3$.

Выражаем благодарность И. А. Казарновскому и А. Б. Нейдингу за предоставление препаратов и данных по плотности для рентгенографического исследования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
21. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Ot. S. Sulc, Z. anorg. Chem., 24, 305, 1900.
2. A. Noyes, D. Vault, C. Coryell, T. Deehe, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1326, 1937.
3. H. Braekken, Norske Vidensk. Selskab. Forhandl., 7, 143—146, 1934.
4. В. П. Котов, Заводская лаборатория, 5, 603, 1941.
5. В. П. Котов, Г. С. Жданов, Журн. физ. хим., 15, 918, 1941.
6. W. J. Moore, L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1392, 1941.
7. G. Tunell, E. Posnfak, C. J. Ksanda, Z. Kristallorg., 90, 120—142, 1935.
8. Kimball, J. Chem. Phys, 8, 188, 1940.
9. P. Niggli, Z. Kristallorg., 57, 253—299, 1922.
10. J. Donohue, W. Shand, J. Amer. Chem. Soc., 69, 222, 1947.

УЧЕТ НЕОРТОГОНАЛЬНОСТИ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

А. С. Давыдов

Задача определения стационарных энергетических состояний многоатомных молекул методом молекулярных орбит обычно сводится к решению векового уравнения

$$\begin{vmatrix} V_{11}-\varepsilon, & V_{12}-\varepsilon S_{12}, & V_{13}-\varepsilon S_{13}, & \ldots \\ V_{21}-\varepsilon S_{21}, & V_{22}-\varepsilon, & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0, \qquad (1)$$

где $V_{11} = \int \varphi_i V \varphi_i d\tau$ — энергия кулоновского взаимодействия электрона атома i со всеми остальными ядрами и электронами;

$V_{ik} = \int \varphi_i V \varphi_k d\tau$ — резонансный интеграл, отвечающий обмену электроном между атомами i и k;

$S_{ik} = \int \varphi_i \varphi_k d\tau$ — интеграл неортогональности атомных волновых функций (φ_i) атомов i и k.

Порядок векового уравнения (1) равен числу валентных электронов в молекуле; поэтому в случае многоатомных молекул возможно только приближенное решение уравнения (1).

Используя вместо атомных функций их линейные комбинации, соответствующие неприводимым представлениям групп симметрии молекулы, удается свести уравнение (1) к нескольким уравнениям меньшего порядка, каждое из которых относится к одному неприводимому представлению. Однако обычно и эти уравнения удается решать только при значительных упрощениях.

1) Все резонансные интегралы, относящиеся к обмену электронами между несоседними атомами, полагают равными нулю.

2) Принимаются равными нулю все интегралы неортогональности.

Хотя интегралы неортогональности всегда меньше единицы, тем не менее пренебрежение неортогональностью является грубым упрощением и обычно оправдывается только тем, что „попытки расчета многоэлектронной проблемы с учетом неортогональности наталкиваются на большие математические трудности“ ([1] стр. 489).

В этой работе мы покажем, что если известны решения уравнений без учета неортогональности, то можно почти автоматически получить решения уравнений, содержащих интегралы неортогональности волновых функций соседних атомов.

Метод расчета и некоторые приложения

Предположим, что расстояния между атомами в молекуле одинаковы и можно принять, что кулоновские α, резонансные β и интегралы неортогональности S, относящиеся к соседним атомам, одинаковы; тогда уравнение (1) примет вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon, & \beta-\varepsilon S, & \ldots 0, & \ldots \beta-\varepsilon S \ldots \\ \beta-\varepsilon S, & \alpha-\varepsilon, & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0, \tag{2}$$

где нули заменяют интегралы, относящиеся к несоседним атомам.

Введем новые обозначения

$$\alpha-\varepsilon=-\xi, \tag{3}$$

$$\beta-\alpha S=A, \tag{4}$$

тогда $\beta-\varepsilon S=A-\xi S$. С этими обозначениями уравнение (2) можно записать в таком виде

$$\begin{vmatrix} -\xi, & A-\xi S, & \ldots 0, & \ldots A-\xi S \ldots \\ A-\xi S, & -\xi, & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0. \tag{5}$$

Заменим уравнение (5) двумя уравнениями

$$\begin{vmatrix} -\xi, & B, & \ldots 0 \ldots B \ldots \\ B, & -\xi & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0, \tag{6}$$

$$A-\xi S=B. \tag{7}$$

Введем новую переменную $Z-\xi/B$, тогда получим:

$$\begin{vmatrix} -Z, & 1, & \ldots 0 \ldots 1 \ldots \\ 1-Z & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0, \tag{8}$$

$$\xi=\frac{AZ}{1+ZS}. \tag{9}$$

Легко убедиться, что корни уравнения (8) совпадают с отношением $\frac{\alpha-\varepsilon_0}{\beta}$, полученным из (2) при $S=0$.

Итак, зная решение ε_0 векового уравнения (2) при $S=0$, мы определим Z с помощью соотношения

$$Z=\frac{\alpha-\varepsilon_0}{\beta} \tag{10}$$

и, подставляя полученное значение Z в (9), найдем корни векового уравнения, содержащего интегралы неортогональности S,

$$\varepsilon=\alpha+\frac{AZ}{1+SZ}. \tag{11}$$

Применим полученный результат к расчету простейшей молекулы H_2. Если мы знаем решение уравнения с $S=0$,

$$\alpha-\varepsilon_0=\pm\beta,$$

то решение уравнения

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon, & \beta-\varepsilon S \\ \beta-\varepsilon S, & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

определится с помощью (10) и (11).

Энергетические уровни молекулы нафталина по методу молекулярных орбит без учета неортогональности вычислялись Гюккелем (2). Он полу-

чил значения, приведенные в табл. 1 для величины, которая в наших обозначениях равна Z. Используя эти значения, мы сразу же получим с помощью (9) уровни энергии молекулы нафталина (при учете интеграла неортогональности):

Таблица 1

Z	−2,30	−1,62	−1,30	−1	−0,62	0,62	1	1,30	1,62	2,30
ξ	−5,8	−2,80	−1,97	−1,35	−0,737	0,53	0,794	0,97	1,14	1,45

Значения ξ (в единицах A) для $S=0{,}26$ [3] указаны в табл. 1. Они совпадают с значениями, полученными автором [4] при расчете молекулы нафталина непосредственным путем.

Недавно Дяткина и Сыркин [5] вычислили методом молекулярных орбит без учета неортогональности энергии возбуждения на первый уровень для ряда молекул ароматических углеводов с конденсированными кольцами. Они показали, что при линейном аннелировании бензольных колец энергия возбуждения падает от 2β у бензола до $0{,}36\beta$ для гексацена.

Пользуясь доказанной здесь теоремой, можно определить, как изменяются эти результаты при учете интеграла неортогональности волновых функций соседних атомов. Расчет показывает, что резуль-

Таблица 2

	$\frac{\varepsilon_0-\alpha}{\beta}$	$\Delta E(\beta)$	ξ	$\Delta E(A)$
	1 −1	2	0,79 −1,34	2,14
	0,62 −0,62	1,24	0,53 −0,74	1,27
	0,41 −0,41	0,82	0,37 −0,46	0,83
	0,25 −0,25	0,50	0,23 0,27	0,50
	0,22 −0,22	0,44	0,21 0,23	0,44
	0,18 −0,18	0,36	0,17 0,19	0,36

таты (табл. 2) практически не изменяются для первого возбужденного уровня. Изменяется только физический смысл единиц измерения энергии возбуждения (ΔE); вместо резонансного интеграла β теперь энергия возбуждения выражается через $A = \beta - \alpha S$.

При расчете энергии резонанса учет неортогональности приводит к существенным изменениям. Энергия резонанса молекулы нафталина при $S = 0$ равна 3,68 β, если же положить $S = 0{,}26$, то энергия резонанса будет равна 1,82 A. Опытная энергия резонанса для нафталина равна 75,0 ккал / моль ([6], стр. 140); следовательно, $A = 41{,}2$ ккал / моль, $\beta = 19$ ккал / моль. Если, используя полученные значения A и β, вычислить энергию возбуждения молекулы нафталина, то получим:

$$\Delta E = \begin{cases} 23{,}6 \text{ ккал / моль, если } S = 0, \\ 52{,}3 \text{ ккал / моль, если } S = 0{,}26. \end{cases}$$

Опытное значение ΔE для кристалла нафталина равно 85 ккал / моль ([7], стр. 266). Для молекулы это значение должно быть несколько большим.

Таким образом, учет неортогональности волновых функций существенно улучшает согласие между термически и спектроскопически определенными параметрами теории.

Выводы

Найдена простая формула, с помощью которой можно по результатам, полученным методом молекулярных орбит без учета интегралов перекрывания волновых функций, получить значения с учетом этих интегралов.

Киевский государственный университет
Кафедра теоретической физики
Киев

Поступила
24. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, ГНИХЛ, Москва, 1946.
2. E. Hückel, Zschr. f. Phys., 76, 628, 1932.
3. M. Goepert-Mayer u. A. L. Sklar, Journ. Chem. Phys., 6, 645, 1938.
4. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 17. 1106. 1947.
5. М. Е. Дяткина и Я. К. Сыркин, Известия АН СССР, ОХН, 543, 1945.
6. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
7. Прихотько, Journ. Phys., VIII, 257, 1943.

К ВОПРОСУ О КОНФИГУРАЦИИ ПОЛИФЕНИЛОВ И ТРИФЕНИЛМЕТИЛА

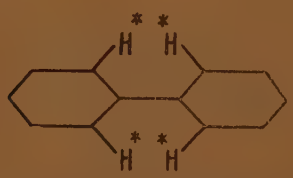
С. Самойлов и М. Дяткина

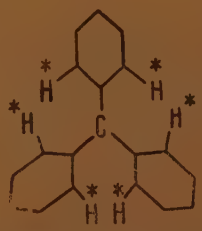
До настоящего времени не ясен вопрос о пространственной конфигурации соединений с сопряженными фенильными кольцами (полифенилы, трифенилметил). Выбор конфигурации (плоской или неплоской) определяется в основном двумя конкурирующими факторами. С точки зрения максимального выигрыша энергии резонанса наиболее благоприятна плоская конфигурация, так как обмен π-электронов дает наибольший эффект при параллельном расположении «восьмерок» всех π-электронов. При непараллельном расположении «восьмерок» обмен должен быть уменьшен. Подавление резонанса, вследствие искажения плоской конфигурации, проявляется в целом ряде свойств соединений, в которых резонирующие группы не могут расположиться в одной плоскости (дипольные моменты нитропроизводных дурола и мезитилена, спектр диантрила и т. д.). Поэтому, если два фенильных кольца не лежат в одной плоскости, условия резонанса в каждом кольце будут такими же, как в бензоле, но обмен π-электронов между кольцами будет затруднен. Однако плоской конфигурации может препятствовать взаимодействие атомов водорода разных колец. Между несвязанными атомами в молекулах действуют:

1) дисперсионные силы, обусловливающие притяжение,

2) силы отталкивания, вызванные обменом несвязанных электронов.

В плоской конфигурации дифенила расстояние между атомами водорода, отмеченными звездочкой





составляет ~ 1,8 Å, а в трифенилметиле ~ 0,69 Å. На таких расстояниях (особенно в последнем случае) энергия отталкивания больше энергии дисперсионного притяжения. Расстояние H. . . H 1,8 Å осуществляется в метане. Но там такая конфигурация является вынужденной, ибо никакого другого выхода нет. В случае же полифенилов дело обстоит иначе. Если повернуть кольца друг относительно друга, то расстояния между атомами водорода увеличатся и результирующая энергия отталкивания уменьшится. Поэтому с точки зрения взаимодействия H. . . H наиболее благоприятна конфигурация полифенилов с кольцами в перпендикулярных плоскостях или структура трифенилметила с кольцами, повернутыми на 90° относительно плоской конфигурации.

Экспериментальные исследования не позволили найти конфигурацию, отвечающую минимальной потенциальной энергии. При рентгеновских исследованиях дифенила и пара-трифенила было найдено, что молекулы

этих веществ в кристалле обладают центром симметрии. Это указывает на плоскую конфигурацию. Однако возможно, что такая конфигурация не является равновесной для изолированной молекулы, а вызвана условиями упаковки в кристалл.

Электронографическое исследование [3] дифенила не внесло ясности в эту проблему. Авторы нашли, что с опытом согласуется любая из двух моделей:

1) плоская модель с расстоянием C — C между кольцами 1,54 Å,

2) модель со свободным вращением бензольных колец вокруг связи C — C и расстоянием C — C 1,48 Å.

Эти результаты непонятны, так как если модель плоская, то нет никаких препятствий для сопряжения колец, приводящего к укорочению связи C—C из-за появления структур типа

Если же модель неплоская, то доля таких структур должна быть понижена, так что нет оснований для сильного укорочения расстояния.

В настоящей работе сделана попытка теоретического подхода к вопросу о конфигурации полифенилов и трифенилметила. С этой целью мы оценили энергию резонанса и энергию взаимодействия атомов водорода при разных углах поворота колец.

Энергия резонанса рассчитывалась по методу молекулярных орбит [4]. При расчете все резонансные интегралы, соответствующие связям в кольцах, были приняты, как обычно, одинаковыми (β), а для резонансного интеграла связи между разными кольцами было принято измененное значение γ. При этом вековые уравнения для дифенила и трифенила имеют вид:

Дифенил

$$\begin{vmatrix} X\pm\gamma & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & X & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 & X & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{matrix} X^2-1=0 \\ X^2-1=0 \end{matrix}$$

$$X^4 \pm \gamma X^3 - 5X^2 \mp 3\gamma X + 4 = 0$$

Трифенил

$$\begin{vmatrix} X & \gamma & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ \gamma & X & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & X & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & X\pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & X & 1 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} X\pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$X^6 \pm X^5 - (7+\gamma^2)X^4 + (5\pm\gamma^2)X^3 + (14+3\gamma^2)X^2 \pm (3\gamma^2+4)X - 8 = 0,$$

$$X^3 \pm X^2 - X \mp 1 = 0,$$

где $X = \frac{c-\varepsilon}{\beta}$;

ε — энергия молекулярной орбиты, c — кулоновский интеграл.

Расчет трифенилметила был произведен для двух вариантов: 1) для одинакового поворота всех бензольных колец относительно плоской конфигурации и 2) для случая, когда одно кольцо расположено так же, как в плоской конфигурации, а два других бензольных кольца повернуты на одинаковый угол. Вековые уравнения имеют при этом следующий вид:

Вариант I

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \sqrt{2}\gamma & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & X & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2}\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \gamma & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$X^{11} + (11 + 3\gamma^2) X^9 + (43 + 27\gamma^2) X^7 - (73 + 81\gamma^2) X^5 + \\ + (56 + 93\gamma^2) X^3 - (16 + 36\gamma^2) X = 0, \\ + X^6 - 6X^4 + 9X^2 - 4 = 0, \\ X^2 - 1 = 0.$$

Вариант II

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \sqrt{2}\gamma & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & X & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2}\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 1 & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & X \end{vmatrix} = 0$$

$$X^{11} - (12 + \gamma^2) X^9 + (52 + 18\gamma^2) X^7 - (100 + 54\gamma^2) X^5 + \\ + (87 + 62\gamma^2) X^3 - (28 + 24\gamma^2) X = 0.$$

Второе уравнение такое же, как и в первом варианте.

Результаты расчетов энергий резонанса для различных значений γ при $\beta = 17$ ккал приведены в первых двух строчках табл. 1 2, 3 и 4. Кривая зависимости энергии резонанса от γ для дифенила изображена на рис. 1.

Можно предположить, что резонансный интеграл между атомами углерода пропорционален косинусу угла поворота колец относительного плоского расположения.

Предположив, что $\gamma \sim \cos\varphi$, можно найти значения углов, соответствующие принятым значениям γ (см. третью строчку таблиц). Зависимость энергии резонанса от угла поворота изображается кривыми *I* на рис. 2, 3, 4, 5.

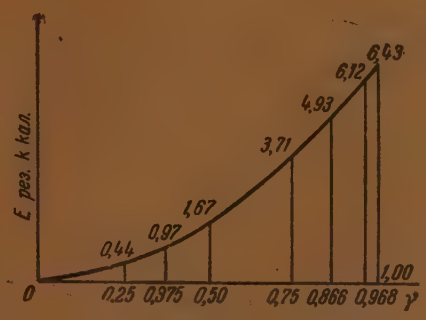


Рис. 1. Энергия дифенила в зависимости от γ

Таблица 1

Дифенил

γ	1	0,968	0,866	0,75	0,5	0,375	0,25	0,00
$E_{рез}$ ккал.	6,49	6,12	4,93	3,7	1,67	0,97	0,44	0,0
$\varphi°$	0°	14,5°	30°	41,5°	60°	68°	75,5°	90°
lÅ	1,80	1,88	2,12	2,36	2,82	3,02	3,20	3,55
$E_{дисп.}$ ккал.	2,44	1,88	0,91	0,48	0,16	0,11	0,08	0,04
$E_{обмен.}$ ккал.	—6,23	—5,40	—2,26	—0,69	—1,18	—0	—0,14	—0,14
$E_{мол.}$ ккал.	2,70	2,60	3,58	3,50	1,65	—	0,38	0,09

Таблица 2

Трифенил

γ	1	0,968	0,866	0,750	0,500	0,250	0,000
$E_{рез.}$	13,19	12,27	9,93	7,48	3,13	0,85	0,00
$\varphi°$	0°	14,5	30°	41,5°	60°	75,5°	90°
lÅ	1,80	1,88	2,12	2,36	2,82	3,20	3,55
$E_{дисп.}$ ккал.	4,88	3,76	1,83	0,96	0,33	0,15	0,08
$E_{обмен.}$ ккал.	—12,46	—10,80	—4,52	—1,38	—0,37	—0,27	—0,27
$E_{мол.}$ ккал.	5,60	5,23	7,23	7,06	3,09	0,73	—0,19

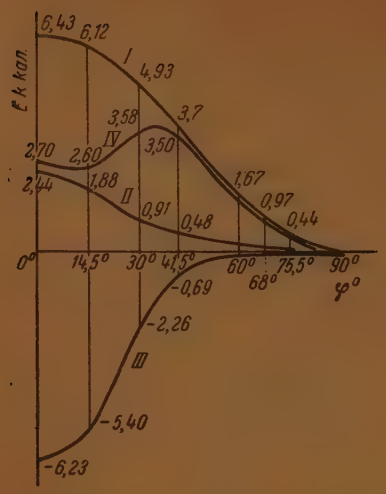


Рис. 2. Энергия дифенила: *I* — резонансная энергия; *II* — дисперсионная энергия; *III* — обменная энергия; *IV* — энергия молекулы

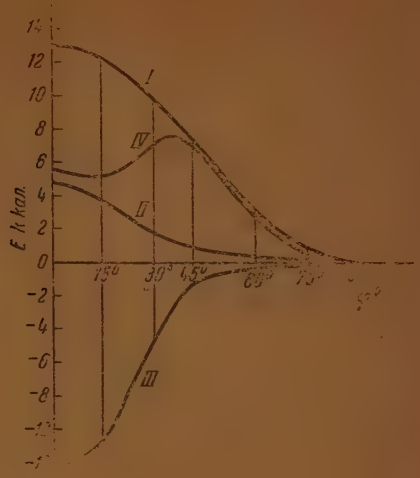


Рис. 3. Энергия трифенила, *I* — резонансная энергия; *II* — дисперсионная энергия; *III* — обменная энергия; *IV* — энергия молекулы

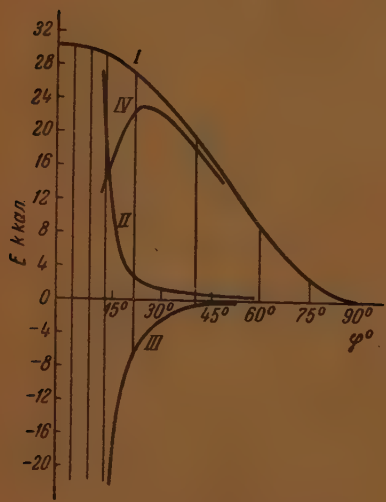


Рис. 4. Энергия трифенилметила (вариант I): *I* — резонансная энергия; *II* — дисперсионная энергия; *III* — обменная энергия: *IV* — энергия молекулы

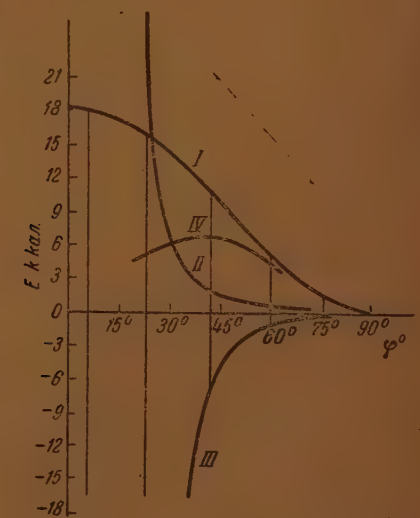


Рис. 5. Энергия трифенилметила (вариант II): *I* — резонансная энергия; *II* — дисперсионная энергия; *III* — обменная энергия; *IV* — энергия молекулы

Таблица 3

Трифенилметил (вариант I)

γ	1	0,996	0,985	0,968	0,931	0,75	0,5	0,25	0,0
$E_{рез.}$ ккал.	30,6	30,41	29,89	29,07	26,86	19,21	9,45	2,58	0,0
φ°	0°	5°	10°	14,5°	23°	41,5°	60°	75,5°	90°
l Å	0,69	0,80	1,04	1,32	1,90	3,12	4,15	4,79	4,19
$E_{дисп.}$ ккал.	—	—	—	23,0	2,64	0,13	—	—	—
$E_{обм.}$ ккал.	—295,10	—205,23	—92,71	—38,84	6,78	—0,28	—	—	—
$E_{мол.}$ ккал.	—	—	—	13,72	22,72	19,07	—	—	—

Таблица 4

Трифенилметил (вариант II)

γ	1	0,996	0,931	0,75	0,5	0,25	0
$E_{рез.}$ ккал.	18,36	18,26	15,91	11,02	5,17	1,33	0,00
φ°	0°	5°	23°	41,5°	60°	75,5°	90°
			для одной пары				
l Å	0,69	0,80	1,90	3,12	4,15	4,79	5,19
			для двух пар				
l Å	0,69	0,72	1,16	1,79	2,43	2,94	3,37
$E_{дисп.}$ ккал.	—	—	35,78	2,57	0,41	—	—
$E_{обм.}$ ккал.	—295,10	—241,74	—46,25	—6,69	—1,15	—	—
$E_{мол.}$ ккал.	—	—	5,44	6,90	4,43	—	—

При расчете расстояний между ортоатомами водорода мы считали расстояния С—С в кольцах равными 1,4 Å,

С—С между кольцами 1,5 Å,
С—Н 1,1 Å.

При этом расстояния между атомами водорода, отмеченными звездочкой, выражаются для полифенилов следующей формулой:

$$l = \sqrt{12{,}614 - 9{,}374 \cos \varphi},$$

где φ — угол поворота между бензольными кольцами.

Для трифенилметила (вар. I) соответствующее выражение имеет вид:

$$l = \sqrt{17{,}537 - 12{,}368 \cos \varphi - 4{,}690 \cos^2 \varphi - 9{,}374 \sin^2 \varphi}.$$

Во втором варианте расстояние между одной парой ортоатомов равно

$$l = \sqrt{17{,}537 - 12{,}368 \cos \varphi - 4{,}690 \cos^2 \varphi + 9{,}374 \sin_2 \varphi},$$

а расстояние между двумя другими парами ортоатомов выражается через

$$l = \sqrt{11{,}353 - 10{,}874 \cos \varphi}.$$

Значения расстояний между атомами водорода в Å для данных углов поворота колец приведены в третьих строчках таблиц.

Энергия дисперсионного взаимодействия была рассчитана по формуле Лондона

$$E_{\text{дисп.}} = \frac{3}{4}\frac{\alpha^2 h\nu_0}{r^6} \text{ ккал.}$$

В эту формулу вместо $h\nu_0$ было введено значение потенциала ионизации водорода (312 ккал), а для α было взято значение поляризуемости, приходящееся на долю атома H в аддитивной рефракции органических соединений

$$R_{\text{H}} = 1{,}06 \text{ см}^3,\ \alpha_{\text{H}} = \frac{R_{\text{H}}}{2{,}52\cdot 10^{24}} = 0{,}42\cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

При этих значениях $h\nu_0$ и α_{H} формула Лондона имеет вид:

$$E_{\text{ккал}} = \frac{41}{r^6}, \text{ где } r \text{ выражено в Å.}$$

Значения дисперсионной энергии, в зависимости от расстояния для одной пары H . . . H, приведены в таблицах (четвертая строчка) и на рисунках 2—5 (кривые *II*).

Для трифенилметила расчет дисперсионной энергии можно проводить по этой формуле только при значениях углов больше 20°, когда расстояние между ортоатомами водорода будет не меньше 1,8 Å. Поэтому для меньших углов поворота мы отказались от вычисления энергии дисперсионного взаимодействия. Это однако не препятствует качественному обсуждению этой молекулы. Эйринг [1] дает для дисперсионного взаимодействия формулу $\frac{101}{r^6}$. Он очевидно брал для α значение поляризуемости свободного атома H ($0{,}67\cdot 10^{-24}$ см^3), что неправильно, так как в молекуле поляризуемость атомов понижена. Формула Эйринга $\frac{101}{r^6}$ ккал приводит к значительному преувеличению энергии дисперсионного притяжения.

Энергия обменного отталкивания несвязанных электронов атомов водорода была оценена как сумма 1/4 энергии синглетного состояния $\frac{C+A}{1+S^2}$ и 3/4 энергии триплетного состояния $\frac{C-A}{1-S^2}$. Значения соответствующих энергий были рассчитаны по формулам Зугиура. Энергии отталкивания приведены в пятой строчке таблиц и на рисунках (кривые *III*).

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что при повороте колец (при $\gamma \sim (\beta \cos\varphi)$ энергии резонанса сперва убывают сравнительно мало. Заметное падение энергий резонанса начинается во всех случаях с 30—40°. Отсюда можно сделать вывод, что резонанс не требует полной копланарности, а допускает небольшие отклонения от плоского расположения без заметной потери энергии.

При малых углах поворота ($\sim$ до 10°) энергия отталкивания также убывает сравнительно мало, причем ее убыль в значительной мере компенсируется уменьшением дисперсионного притяжения. Поэтому при повороте колец в дифениле или трифениле на угол до $\sim$15° энергия молекулы должна меняться незначительно.

Резкое падение энергии отталкивания начинается раньше (примерно от 15°), чем для энергии резонанса. Поэтому от ~ 15 до ~ 30° результирующая энергия молекул полифенилов даже растет.

После 30° энергия отталкивания достигает очень малых значений, так что ее дальнейшая убыль несущественна.

С другой стороны, при таких углах поворота начинается быстрое падение энергии резонанса. Это вызывает уменьшение результирующей энергии молекул. Можно ожидать, что добавочная энергия дифенила и трифенила будет иметь наибольшие значения при угле поворота около 30°.

Аналогичный вид имеют кривые для трифенилметила в обоих вариантах. Если поворачиваются все три кольца (вар. I), то максимум энергии соответствует примерно углу в 30°. При повороте 2 колец (вар. II) нужен поворот ~ 40°. Необходимо отметить, что, как показывает рис. 6, максимальное значение энергии в I варианте больше чем во II*.

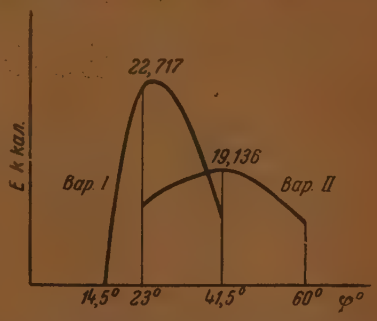


Рис. 6. Сравнительное положение максимумов энергии для I и II вариантов трифенилметила

На основании этого можно полагать, что радикал трифенилметил должен иметь форму пропеллера.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Я. К. Сыркину за ряд ценных советов и постоянный интерес к работе.

Выводы

1. По методу молекулярных орбит рассчитаны энергия резонанса дифенила, трифенила и трифенилметила при разных углах поворота колец относительно плоской конфигурации.

2. Найдена зависимость энергии взаимодействия ортоатомов водорода в перечисленных молекулах от угла поворота.

3. В наиболее выгодных конфигурациях молекул угол поворота фенильных колец должен составлять около 30°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Dhar, Indian J. Phys., 7, 43, 1932.
2. Pickett, Proc. Roy. Soc., A 142, 333, 1933.
3. Karle, Brockway J. Am. Chem. Soc., 66, 1974, 1944.
4. E. Hückel, Z. Phys., 76, 626, 1932.
5. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 54, 3191, 1932.

---

* Для сравнения к энергии резонанса II в вар. нужно прибавить добавочную энергию резонанса системы —C, сохраняющей копланарное расположение, а именно 0,79 β = 12,2 ккал.

МЕХАНИЗМ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА $Ag \cdot Ag_2O$-ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Веселовский

Фотогальванический эффект на анодно поляризованном в растворе щелочи серебряном электроде изучался Сивоненом [1] и нами [2].

На основе этих исследований можно было заключить, что фотогальванически активным комплексом в данном процессе является высшее кислородное соединение серебра. Была ориентировочно определена область спектральной чувствительности процесса. В нашем исследовании был также установлен квантовый выход процесса, оказавшийся очень большим для данной системы — порядка единицы в расчете на падающий свет.

Но на основе полученного материала трудно было установить механизм процесса, удовлетворительно объясняющий все наблюдавшиеся закономерности. В частности, вызывала некоторое затруднение в объяснении величина квантового выхода процесса, сохраняющая большие значения при очень тонких слоях (несколько монослоев) фотогальванически активного вещества.

Необходимо учесть при этом, что по самому принципу метода возможные цепные процессы исключаются из измеряемых величин фототоков, характеризующих число элементарных, первичных актов и входящих в вычисление квантового выхода. Очевидно также, что затруднение в объяснении большого квантового выхода при малых количествах активного реагирующего вещества на электроде вызывалось принятием положения, что функция поглощения света и потенциал изменяющей реакции сосредоточены в одном фотогальванически активном комплексе.

Цель настоящей работы:

1. Однозначно установить природу поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса, определяющего изменение потенциала электрода.

2. Определить красную границу и ход кривой спектральной чувствительности процесса.

3. На основе фотогальванических, электрохимических и оптических характеристик построить механизм фотоэлектрохимического процесса на анодно поляризованном серебряном электроде.

Экспериментальная установка и методика измерений не отличались в основном от описанных в нашей работе по фотогальваническому процессу на золотом электроде [3]. Наиболее существенные детали эксперимента будут освещаться в процессе изложения материала.

Для установления искомых зависимостей непосредственно измерялись следующие величины:

1. Эффективное изменение потенциала электрода при действии излучения $\Delta V_c = V_т - V_c$, при постоянном значении поляризующего тока, проходящего во внешней цепи. Предельное значение этой величины, получаемое при достаточно больших интенсивностях облучения и экспозициях, характеризует фотогальванически активную область потенциалов и дает значение потенциала, к которому стремится облучаемая система. Для этих измерений применялся электронный вольтметр

с исчезающе малой (относительно токов поляризации и фотогальванических токов) утечкой тока.

2. Величина эффективного фотогальванического тока $\Delta I_c = I_c - I_т$, получаемая при установившемся стационарном процессе и постоянном значении потенциала $V_c = V_т$ (индексы с и т имеют значение световой и темновой соответственно). Как это доказывалось нами в цитированных выше работах, эффективный фотогальванический ток является основной характеристикой фотогальванического процесса и в определенных условиях измерения имеет величину, близкую к значению истинного фотогальванического тока, непосредственно выражающего количество возникающих фотоэлектронов, при заданном потенциале электрода и данной интенсивности подаваемого излучения.

3. Скорость изменения потенциала электрода при воздействии на него света $\frac{dV_c}{dt}$, характеризующая величину истинного фотогальванического тока. Последняя величина, удобная при необходимости применения кратковременных экспозиций, определялась по тангенсу угла наклона осциллограмм, дающих $\Delta V_c = f(t)$.

Скорость изменения потенциала электрода дает независимую характеристику величины истинного фотогальванического тока при исходном потенциале по уравнению: $I_{ист} = C\frac{dV}{dt}$ при $t \to 0$, а при наличии значения эффективного фотогальванического тока позволяет определить важную характеристику процесса — действующую емкость электрода C.

4. Количество электричества, необходимое для катодного восстановления электрода $Q_к$ (предварительно анодно поляризованного с затратой электричества $Q_А$) и подвергавшегося действию света, заданной интенсивности, в течение времени Δt, сравнительно с контрольным опытом, проведенным в тех же условиях, но без облучения, с выдержкой в темноте в течение того же времени Δt.

Последний метод измерений является наиболее грубым и возможен только с системами, достаточно эффективно реагирующими на облучение, и с предварительно изученными параметрами процесса (область эффективного излучения, необходимых потенциалов и пр.). Таким образом, прямым измерением по разнице в количестве электричества, пошедшего на катодную деполяризацию, устанавливалось количество фотогальванически прореагировавшего вещества $\Delta Q_c = Q_{к.т.} - Q_{к.с.}$.

Так как $\frac{\Delta Q_c}{\Delta t_c} = \overline{I}_{эффект}$ при неизменном механизме процесса, то очевидно, что данные этих измерений могут быть количественно связаны с результатами измерений эффекта вышеописанными способами.

Применение четырех независимых способов определения параметров фотоэлектрохимического процесса на электроде и их зависимости от варьируемых условий процесса позволило наиболее полно подойти к раскрытию изучаемого явления, а также оценить или исключить неопределенные и несущественные для характеристики процесса факторы (величину деполяризации, дисперсию емкости, внутреннее сопротивление системы и т. п.).

1. Природа фотогальванически реагирующих комплексов

На рис. 1 приведена зависимость величины потенциала электрода (кривая с кружками) и фотогальванического эффекта ΔV_c, при малых интенсивностях облучения (кривая с крестиками), от времени анодной поляризации серебряного электрода в растворе 1 N NaOH (I поляри-

зации постоянно), т. е. от степени покрытия поверхности кислородными соединениями и их характера. Электродом сравнения является $Ag.Ag_2O$-электрод в том же растворе. Зависимость потенциала серебряного электрода от количества пропущенного электричества — так называемая кривая заряжения—имеет в анодной области три характерные задержки. Нижняя площадка *a* соответствует образованию окиси серебра Ag_2O. Площадка *b*, находящаяся при потенциале на 300 mV анноднее потенциала образования окиси серебра, соответствует образованию кислородного соединения серебра типа Ag_2O_2 (или AgO). Третья задержка *c* соответствует стационарному выделению кислорода при данной плотности тока. Описываемый процесс электрохимического образования кислородных соединений на серебре хорошо исследован в работе Лютера и Покорного [4].

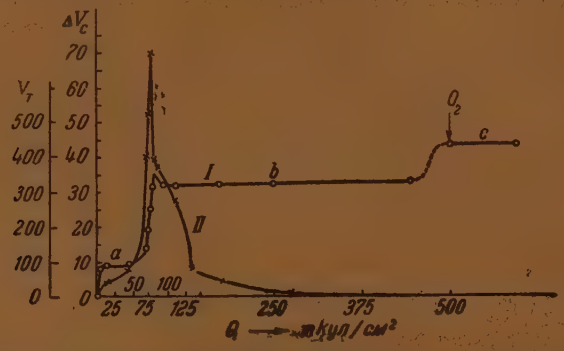


Рис. 1. Кривая заряжения Ag-электрода в 1 *N* NaOH: *I* ○—○—○ и соответствующий фотогальванический эффект ΔV_c; *II* ×—×—×

При анализе рис. 1 существенно, с нашей точки зрения, следующее. Основной прирост фотогальванического эффекта локализован в области перехода изучаемой системы от состояния $Ag.Ag_2O$ к $Ag.Ag_2O.Ag_2O_2$, т. е. в области образования первого монослоя высшего кислородного соединения серебра. Фотогальванический эффект ΔV_c резко уменьшает свое значение при образовании фазовой Ag_2O_2, однако,— как мы это разберем количественно ниже,— это может быть связано не с уменьшением фотоактивности системы, а с резким увеличением емкости электрода, действующей в фотогальваническом процессе. Независимыми измерениями было также подтверждено положение, установленное в нашей вышецитированной работе, что при достаточно больших интенсивностях облучения потенциал серебряного электрода, находящийся при значениях начала образования Ag_2O_2, можно снизить до значений, отвечающих окиси серебра на серебре, т. е. предельное эффективное значение фотогальванического эффекта:

$$\Delta V_{c_{эфф}} = V_{Ag_2O_2} - V_{Ag_2O}.$$

При достаточно больших интенсивностях облучения применявшаяся анодная поляризация не повышала потенциал электрода выше значений, соответствующих $Ag.Ag_2O$.

Для установления природы фотогальванически реагирующего соединения были поставлены также опыты по прямому электрохимическому определению анодной поляризацией результатов воздействия света на серебряный электрод, покрытый Ag_2O_2. Определенное коли-

чество Ag_2O_2 откладывалось анодной поляризацией, давалось воздействие света и затем измерялось количество электричества, необходимое для возвращения электрода катодной поляризацией к исходному значению потенциала, соответствующему $Ag.Ag_2O$.

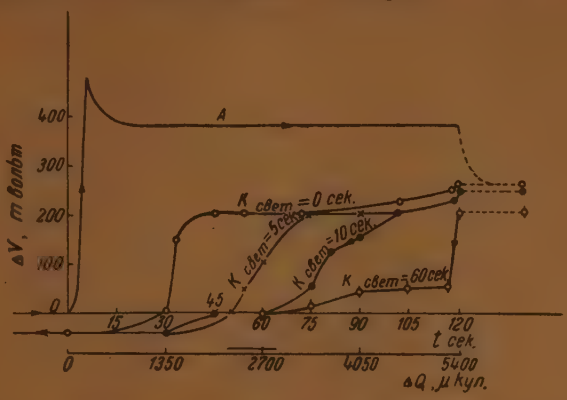


Рис. 2. Зависимость количества электричества, идущего на катодное восстановление Ag. Ag_2O. Ag_2O_2-электрода, от времени облучения. Кривая *A* — анодная поляризация. Кривая *K* — катодные поляризации после экспозиции, указанной в секундах

На рис. 2 графически представлены результаты этих измерений. По оси абсцисс отложено количество пропущенного электричества в микрокулонах и соответствующее ему время поляризации. По оси ординат даны значения потенциала электрода против $Ag.Ag_2O$ в том же растворе. Стрелки на кривых показывают направление изменения потенциала. После анодной поляризации, продолжавшейся в каждом случае 120 сек., давалась общая выдержка в 60 сек., причем время темновой выдержки и облучения варьировалось, как это указано на соответствующих кривых рис. 2. При отсутствии облучения на катодное восстановление Ag_2O_2 необходимо затратить до 75% количества электричества, пошедшего на анодный процесс. При облучении электрода 5 и 10 сек. количество тока, идущего на восстановление, соответственно уменьшается, и при облучении электрода в течение 60 сек. на электроде практически не остается Ag_2O_2, как это явствует из соответствующей кривой рис. 2.

Приведенные опыты и опыты, результаты которых представлены на рис. 1, позволяют однозначно утверждать, что фотогальванически реагирующим веществом серебряного электрода, находящегося при потенциале фазового образования Ag_2O_2, является само Ag_2O_2. В области потенциалов, переходной от Ag_2O к Ag_2O_2, фотогальванически реагирующим является потенциал-определяющий комплекс, дающий в результате электрохимического разряда Ag_2O_2. Таким образом, в области фазовой перекиси серебра общее уравнение фотоэлектрохимического процесса будет:

$$(Me.Ag_2O)\,n.Ag_2O_2 + mh\nu \rightarrow (Me.Ag_2O)\,(n-m)\,Ag_2O_2 + m\,Ag_2O + {}^1/_2\,m\,O_2.$$

В области перехода от Ag_2O к Ag_2O_2 общее уравнение процесса можно представить:

$$(Me.Ag_2O)^{n(+)}\,n.OH^- + mh\nu \rightarrow (Me.Ag_2O)^{(n-m)(+)}\,(n-m)\,OH^- +$$

$$+ \frac{1}{4}\,m\,O_2 + \frac{1}{2}\,m\,H_2O.$$

С изменением количества зарядов в двойном слое меняется потенциал электрода в соответствии с его поляризационной емкостью.

Механизм процесса принятием этих схем не предопределяется, конечно. Остается открытым также вопрос о локализации акта поглощения света и реакции, т. е. поглощает ли сам реагирующий комплекс Ag_2O_2, $Ag_2O.OH^-$ или процесс поглощения света и фотогальванической реакции происходит у различных компонентов системы.

Некоторый материал для установления природы поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса дает изучение зависимости величины фотогальванического тока от потенциала электрода. Исследование этой зависимости представляет и самостоятельный интерес, так как фотогальванический ток и его зависимость от потенциала являются основной характеристикой всего фотоэлектрохимического процесса.

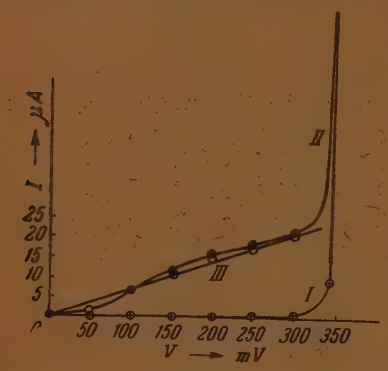


Рис. 3. Зависимость электрохимического тока *I*, фотоэлектрохимического тока *III* и суммарного тока *II* от потенциала анодно поляризованного Ag. Ag_2O-электрода

Как это указывалось нами в цитированной выше работе [2], изменение потенциала электрода может действовать как чисто энергетический фактор (усиление или уменьшение электрического поля), а также вещественным изменением самого состояния поверхности, т. е. изменение потенциала электрода может привести к образованию новых активных комплексов.

На рис. 3 представлена зависимость величины фотогальванического тока от потенциала ($\Delta I_c = f(V)$), как разность между световым и темновым током анодно поляризованного серебряного электрода в $1N$ растворе NaOH.

По оси абсцисс отложены значения потенциала электрода против Ag.Ag_2O-электрода в том же растворе, по оси ординат—соответствующий поляризующий ток в микроамперах.

Кривая *I* дает зависимость $I_т = f(V)$. Кривая *II*, обозначенная точками, дает $I_c = f(V)$. Прямая линия *III* представляет интересующую нас зависимость $\Delta I_c = f(V)$. Кружки дают экспериментальные значения $\Delta I_c = I_c - I_т$. Как видно из рис. 3, прямая линия достаточно хорошо передает зависимость величины фотогальванического тока от потенциала во всем интервале, доступном измерению, и может быть представлена уравнением:

$$\Delta I_c = \Delta I_{c_0} + \alpha (V_c - V_0).$$

Интерпретация и использование полученной зависимости будут даны в разделе, посвященном механизму фотоэлектрохимического процесса. Здесь уместно отметить, что отклонение в начальной части кривой от линейной зависимости может быть объяснено недостаточностью количества реагирующих комплексов при данной интенсивности процесса. Отметим также, что объяснение линейной зависимости величин фотогальванического тока от потенциала затруднительно, если полагать, что свет поглощается самими реагирующими потенциалопределяющими комплексами, и очень естественно, если принять, что поглощает свет подкладка Ag_2O, и образовавшиеся заряды под влиянием поля передаются к реагирующему слою.

2. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса

Определение красной границы и хода спектральной чувствительности фотогальванического эффекта дает дополнительные сведения о характере процесса и природе поглощающего свет соединения, а при наличии независимых данных о спектрах поглощения присутствующих на электроде соединений позволяет однозначно идентифицировать поглощающую компоненту в изучаемой системе.

С другой стороны, при независимо определенном механизме фотоэлектрохимического процесса кривая спектральной чувствительности является количественной характеристикой спектра поглощения соединения, поглощающего свет в фотогальванической системе.

Наиболее глубокое представление о природе поглощающего и фотогальванически реагирующего комплекса дает исследование зависимости спектральной чувствительности процесса от потенциала электрода. К сожалению, технически эти определения представляют значительные трудности и не всегда выполнимы.

В цитированном сообщении, посвященном фотогальваническому процессу на серебряном электроде [2], было отмечено, что длинноволновая граница эффекта проходит в близкой инфракрасной области спектра. Этим определялись трудности точного установления границы эффекта, так как небольшие количества рассеянного, видимого света, попадавшие через монохроматор на систему, вследствие его высокой эффективности вносили значительные искажения в результаты измерений.

Экспериментальное разрешение этой трудности было найдено в предварительной фильтрации подаваемого на монохроматор излучения эбонитовым фильтром.

Совместное применение эбонитового фильтра (пластинка $d = 0{,}2$ мм) и монохроматора позволило получать достаточно чистое излучение в области 800—1000 mμ. Источником излучения служила кинолампа накаливания с прямой нитью, хорошо проектирующейся на щель монохроматора. В целях сохранения постоянства состояния электродной системы при снятии кривой спектральной чувствительности применялись небольшие интенсивности облучения и кратковременные экспозиции. Анодной поляризацией испытуемый электрод доводился до потенциала $V_{Ag.Ag_2O} = 0{,}300$ V и поддерживался при этом значении необходимым током поляризации. Фотогальванический эффект определялся измерением прироста светового тока $\Delta I_c = I_c - I_т$ при $V =$ const безинерционным гальванометром. Процесс измерения при каждой длине волны продолжался в пределах 1 сек.; в противном случае наблюдалось «утомление» электрода, вероятно вызванное некомпенсируемым расходом реагирующего вещества и накоплением продуктов распада.

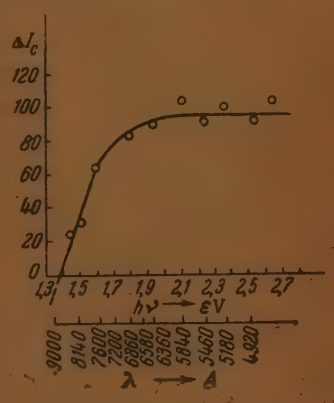


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотоэлектрохимического процесса на Ag. Ag_2O-электроде

На рис. 4 представлена одна из типичных кривых спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса на серебряном электроде при потенциале $V = 0{,}3$ V против $Ag \cdot Ag_2O$-электрода, пересчитанная на спектр равных энергий. По оси абсцисс отложена энергия кванта падающего излучения в электронвольтах и соответствующие им длины волн в mμ; по оси ординат—фотогальванический ток.

Интенсивности применявшегося монохроматического излучения были порядка 10^{-5} кал/сек. Как это видно из рис. 4, определенная таким образом красная граница эффекта оказалась у $\lambda = 900$ mμ.

Полученная кривая позволяет говорить о крутой границе эффекта (а следовательно и поглощения) и сплошном поглощении, однако тонкие детали кривой поглощения хотя принципиально и могут быть исследованы применяемым методом, но в данной серии опытов не прецизировались.

В предыдущем параграфе было показано, что при потенциале 0,3 V на анодно поляризованном электроде кроме толстого слоя окиси серебра Ag_2O может присутствовать также образующееся высшее кислородное соединение серебра, причем именно последнее является реагирующим комплексом в фотогальваническом процессе. Следовательно, кривая эффекта (красная граница) может определяться кривой поглощения как окиси серебра, так и кривой поглощения перекисного соединения (типа Ag_2O_2). (Принимается, что в первом приближении кривая спектральной чувствительности эффекта определяется поглощением; реагирующие комплексы находятся при применяемом потенциале электрода, в избытке и в реакционноспособном состоянии).

Независимо определенных кривых поглощения для этих двух кислородных соединений серебра у нас нет, однако, как будет показано ниже, высокий квантовый выход процесса заставляет принять, что поглощение света происходит в толстом слое окиси серебра, а не в образующемся монослое высшего кислородного соединения фотогальванически реагирующего комплекса. Таким образом, приведенная на рис. 4 спектральная чувствительность фотогальванического процесса на серебряном электроде должна, по нашим представлениям, количественно характеризовать поглощающую способность Ag_2O.

3. Механизм фотоэлектрохимического процесса на анодно поляризованном Ag-электроде

Кроме вышеприведенного материала, одним из решающих факторов для установления механизма процесса является квантовый выход. Как это было определено нами в работе [2], квантовый выход для фотогальванического процесса на серебряном электроде сильно зависит от потенциала, и в области потенциала электрода $V = 0{,}3$ V достигает значений 30—40% (в расчете на падающий свет).

Таким образом, наряду с твердо установленным в настоящей работе фактом, что при потенциале электрода $V = 0{,}3$ V фотогальванически реагирующим комплексом является монослой потенциалопределяющего высшего кислородного соединения серебра типа $Ag_2O.\ OH^-$, в исследуемом процессе имеет место большой квантовый выход — порядка единицы. Очевидно, что монослой реагирующего соединения $Ag_2O.\ OH^-$ (или Ag_2O_2 в области начала фазового образования перекиси), одновременно присутствующего на электроде в количествах 1000—10000 μ кулон на квадратный сантиметр, что соответствует 10^{15}—10^{16} молекулам соединения, не сможет дать стопроцентного поглощения света, требующегося для объяснения наблюдаемых значений квантового выхода.

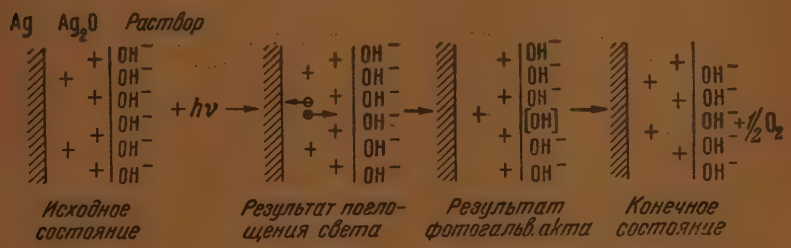
Действительно, в таком случае этому фотогальванически реагирующему соединению пришлось бы приписать нереально большой коэффициент поглощения (атомный коэффициент поглощения должен быть равен

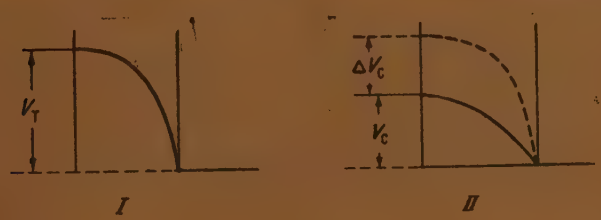
$$K = 1 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^{-16}\ \text{см}^2 \text{ или } \varepsilon = 6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^4\ \text{см}^{-1}).$$

Более естественным нам кажется принять для изучаемого процесса разделение функции поглощения и фотогальванической реакции между

двумя компонентами системы, а именно положить, что поглощающей компонентой на анодно поляризованном серебряном электроде является окись серебра Ag_2O. Таким образом, и для исследуемого случая мы приходим к сенсибилизационному механизму фотогальванического процесса, установленному нами ранее для системы $Zn \cdot ZnO \cdot OH^-$. Весь имеющийся в нашем распоряжении материал по фотогальваническому процессу на Ag. Ag_2O-электроде подтверждает предлагаемый сенсибилизационный механизм процесса. Так, естественное объяснение получает наблюдаемая линейная зависимость фотогальванического тока от потенциала, поскольку в этом случае электрическое поле действует на механизм передачи образовавшихся фотоэлектронов и «дырок» и в области, далекой от потенциала насыщения, фотоэлектрический ток, доходящий до реагирующего комплекса, подчиняется линейной зависимости от потенциала электрода.

Схема предлагаемого сенсибилизационного механизма фотоэлектрохимического процесса приводится ниже:





На схеме приведена также диаграмма изменений скачка потенциала, соответствующего исходному (*I*) и конечному (*II*) этапам фотоэлектрохимического процесса. На схеме показаны два принципиальных этапа реакции: 1) поглощение кванта излучения в объеме подкладки — сенсибилизаторе Ag_2O, с возбуждением электрона, переводом его на уровень проводимости и образованием свободного уровня «дырки» и 2) фотогальваническая реакция на границе раздела, в монослое реагирующего, потенциалопределяющего комплекса ($Ag_2O \cdot OH^-$). Передача возбужденного электрона к поверхности раздела, происходит под влиянием поля поляризации; существенно отметить, что так как в системе должно осуществиться условие электронейтральности, то должна осуществляться передача и положительного заряда к границе раздела, как это показано на схеме.

Последним этапом на схеме показана десорбция с электрода молекулярного кислорода, которая не содержит в себе специфики фотогальванического акта и подчиняется общим электрохимическим закономерностям данной системы.

Прямой процесс, совмещающий поглощение и реакцию в одной компоненте системы, не исключен, но он будет играть малую роль при

тонких слоях (монослоях) реагирующего комплекса из-за относительно небольшего поглощения излучения.

Однако при достаточно толстых слоях перекиси серебра Ag_2O_2, очевидно, может итти прямой фотоэлектрохимический процесс, в котором акт поглощения и реакции реализуется в одной компоненте системы Ag_2O_2. Действительно, приведенные на рис. 2 результаты воздействия излучения на фазовую перекись серебра заставляют принять в этих случаях прямой фотоэлектрохимический механизм выделения кислорода на $Ag.\,Ag_2O.n\ Ag_2O_2$-электроде, по вероятной схеме:

$$Ag_2O_2 + h\nu \rightarrow Ag_2O + O$$

или

$$Ag_2O_2 + h\nu \rightarrow 2Ag + O_2^{\bullet}$$

Естественно, что фотоэлектрохимически выделенный кислород может оставаться в адсорбированном или растворенном в окиси серебра состоянии и затем молизоваться по реакции:

$$Ag_2O_2 + O \rightarrow Ag_2O + O_2.$$

Таким образом, воздействие излучения на анодно поляризованный $Ag.\,Ag_2O$-электрод может привести к существенному изменению механизма выделения кислорода как по сенсибилизационному механизму (для системы $Ag^+.\,Ag_2O.\,OH^-$), так и для прямого фотоэлектрохимического процесса (для системы $Ag.\,Ag_2O.\,n\,Ag_2O_2$). Предварительные измерения показали, что при наличии в растворе деполяризатора (этилового спирта) стационарный фотоэлектрохимический процесс анодного окисления на $Ag.\,Ag_2O$-электроде протекает специфически, благодаря снижению энергии активации образования кислорода действием света или, более обще, благодаря повышенному энергетическому уровню фотогальванически активного комплекса, за счет поглощенного кванта излучения.

В заключение отметим следующее. Применяемый нами метод изучения фотоэлектрохимического процесса гетерогенной сенсибилизации на электроде с управляемым электрическим полем и возможностью количественного определения электрических и оптических характеристик, очевидно, представляет ряд существенных преимуществ для количественной оценки элементов, важных для глубокого понимания механизма гетерогенной сенсибилизации в растворе. Так, для осуществления фотоэлектрохимического процесса окислительного или восстановительного характера необходим подход к поверхности сенсибилизатора электрона или электронного дефекта, образовавшегося в результате поглощения света сенсибилизатором, причем если реагирующий комплекс (восстановитель или окислитель), прилегающий к поверхности сенсибилизатора, находится при потенциале соответствующего окислительно-восстановительного процесса, то акт разряда, очевидно, произойдет и изучаемый фотоэлектрохимический акт будет играть роль ускорителя, лимитирующего скорость реакции процесса, т. е. в общем случае снижать энергию активации. Однако более интересен случай, когда фотоэлектроны (и соответствующие им дефекты) возбуждаются в системе, находящейся при значениях потенциала более низких, чем это соответствует равновесию окислительно-восстановительного процесса, определяющего фотогальванический акт. Такое явление мы имеем, в частности, на электроде $Zn.\,ZnO.\,OH^-$, подвергающемся действию света $\lambda > 385$ mμ [5], на котором фотоэлектрохимическое выделение кислорода может итти при потенциале на 0,7 V катоднее обратимого кислородного. Очевидно, что в этом случае определяющую роль начинает играть не только подвод электронов и электронных дефектов к реагирующему т

комплексу, но и относительная энергия перевода электрона на высший уровень, т. е. красная граница поглощения, характеризующая начало процесса. Аналогично электродам, имеющим различную окислительно-восстановительную активность при различной степени поляризации, и гетерогенная фотоэлектрохимическая система с сенсибилизационным механизмом действия будет иметь тем больший фотоэлектрохимический окислительно-восстановительный потенциал, чем большее значение имеет энергия кванта красной границы возбуждения электрона.

Таким образом, и в системе без внешнего приложенного электрического поля возможна гетерогенная фотоэлектрохимическая реакция, идущая с повышением свободной энергии по вышепредложенному механизму. Коллоидная частица окиси серебра с адсорбированными на ней ионами OH^- сможет приводить к выделению кислорода за счет воздействующего поглощаемого излучения (красная граница $h\nu_0 \simeq 1{,}35$ eV) не только при потенциалах кислородного перенапряжения, но и при потенциалах ниже обратимого кислородного. На гетерогенном сенсибилизаторе ZnO, имеющем более высокий фотоэлектрохимический окислительно-восстановительный потенциал, разложение воды наблюдалось экспериментально. Но в то время как на окиси цинка принципиально возможно фотоэлектрохимическое разложение молекулы воды за счет энергии одного возбуждающего кванта ($h\nu_0 \simeq 3{,}2$ eV), на окиси серебра фотолиз воды возможен только по механизму расходования двух квантов на разложение одной молекулы воды. В этом и будет сказываться определенная выше разница в фотоэлектрохимическом окислительно-восстановительном потенциале сенсибилизаторов ZnO (граница активности $h\nu_0 = 3{,}2$ eV) и Ag_2O (граница активности $h\nu_0 = 1{,}35$ eV).

Выводы

1. Определена природа фотогальванически реагирующего комплекса на анодно поляризованном Ag: электроде.
2. Установлена зависимость фотогальванического тока от потенциала электрода.
3. Определена спектральная чувствительность и красная граница фотоэлектрохимического процесса на Ag-электроде.
4. Предложен сенсибилизационный механизм фотоэлектрохимического процесса не электроде.
5. Показан специфический характер фотоэлектрохимического выделения кислорода и анодного окисления на Ag. Ag_2O-электроде.
6. Показана аналогия и связь между фотоэлектрохимическим процессом на электроде и гетерогенной сенсибилизацией в растворе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Sihvonen u. A. Jussila, Acta Chemica Fennica, B. 4, 1, 1933.
2. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 15, 145, 1941.
3. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., 20, 269, 1946.
4. Luther u. Pokorniy, Z. f. anorg. Chem., 57, 290, 1908.
5. В. И. Веселовский. Журн. физ. хим., 21, 983, 1947.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АКТИВНОГО ХЛОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

VII. ОКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Е. А. Шилов и А. И. Сляднев

Введение

В прежних статьях этой серии[1] были разъяснены способы присоединения к непредельным соединениям хлорноватистой кислоты и хлора в водном растворе [1].

Для суждения о механизме окислительных действий активного хлора теория еще не располагает достаточным опытным материалом. Соответствующие кинетические данные по большей части относятся к некоторым производственным процессам, в особенности к хлорному белению растительных волокон (см. обзорные статьи [2,3]). Эти многостадийные и гетерогенные превращения мало подходят для раскрытия механизма окислительных реакций хлорноватистой кислоты, кинетика которых и без того усложнена сменой различных активных агентов в различных условиях.

Более простые окислительные реакции активного хлора мало изучены с кинетической стороны. Кроме некоторых данных для уксусного альдегида [4а], мы имеем еще кинетическое исследование хлорного окисления щавелевой кислоты (Гриффит и Мак — Кин, [4].

Оказалось, что скорость окисления щавелевой кислоты хлорной водой определяется уравнением:

$$v = k[HC_2O^-_4][HOCl].$$

Таким образом, в этой окислительной реакции активным агентом со стороны хлора приходится считать молекулу HOCl.

Как будет показано в одном из следующих сообщений, уравнение Гриффита и Мак Кина не может иметь общего значения. В часности, реакции хлорного беления указывают на участие других агентов и на иные условия в течении окисления.

Учитывая это обстоятельство, мы стали подбирать другие объекты для кинетического исследования и остановились на муравьиной кислоте, как на соединении очень простого вида, которое с измеримой скоростью окисляется активным хлором в кислой и в щелочной среде.

Одним из результатов исследования был вывод, что окисление муравьиной кислоты проходит не по тому механизму, который имеет значение для щавелевой кислоты. В частности, агентами окисления для муравьиной кислоты являются элементарный хлор и окись хлора, а не хлорноватистая кислота.

В этой статье рассматривается окисление муравьиной кислоты в кислом, в особенности, в солянокислом растворе. Реакция в нейтральных и в щелочных растворах будет предметом следующего сообщения.

---

[1] Ее название теперь несколько изменено.

Равновесные отношения в смесях муравьиной кислоты и хлорной воды

Хлор в водном растворе подвергается гидролизу, а муравьиная кислота — электролитической диссоциации. Эти реакции подчиняются уравнениям

$$[H^+][Cl^-][HOCl] \rightleftarrows K[Cl_2], \quad (1)$$

$$[H^+][HCO_2^-] \rightleftarrows K_1[HCO_2H]. \quad (2)$$

Для 20° $K = 3{,}78 \cdot 10^{-4}$ (интерполировано по данным Яковкина [5]) и $K_1 = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$ [6].

По этим значениям констант K и K_1 нетрудно установить, что в разбавленных растворах хлор гидролизован в очень большой степени, а муравьиная кислота, наоборот, диссоциирована всегда незначительно. Например, в 0,005 M хлорной воде в виде Cl_2 содержится только 0,00028 моль/л, или 5,6% всего активного хлора; в 0,05 M растворе муравьиной кислоты концентрация HCO_2^- равна 0,003 M, или 6% от аналитической муравьиной кислоты.

Как показано дальше, реакция окисления муравьиной кислоты идет, в основном, через Cl_2 и HCO_2^-. С появлением в растворе соляной кислоты в результате реакции

$$HCO_2H + Cl_2 = CO_2 + 2HCl$$

концентрации элементарного хлора и формиат-иона изменяются в сложной зависимости от аналитически определяемых количеств реагентов.

Равновесные отношения становятся гораздо благоприятнее для кинетических расчетов, если измерения проводить при добавках соляной кислоты до таких концентраций, чтобы гидролиз хлора был почти нацело подавлен, а концентрация H^+ была практически постоянной в течение опыта. Если при этом муравьиная кислота берется в значительном избытке над хлором, то и концентрация формиат-иона остается практически постоянной. Такие условия имеют место, начиная от концентрации HCl около 0,1 M. При этом появляется, правда, осложнение в виде необходимости вносить поправку на образование трихлорид-иона. Способы расчета для этой и некоторых других поправок приводятся ниже.

Экспериментальная методика

Препараты. Муравьиная кислота была очищена двукратной перегонкой продажного чистого препарата. Концентрация ее растворов устанавливалась титрованием стандартной щелочью в присутствии фенолфталеина.

Хлорная вода готовилась насыщением дважды дестиллированной воды баллонным хлором. Испытывалась на нейтральность раствора после иодометрического титрования.

Кинетические измерения. Опыты основной серии ставились в термостате с электронным реле при температуре 20°±0,02°. Несколько опытов было проведено при 0° в ледяном термостате.

Предварительно согретые (или охлажденные) в термостате растворы муравьиной кислоты с нужными добавками и хлорной воды сливались вместе в реакционной колбе. Содержание активного хлора в пробах определялось иодометрическим титрованием. Контрольными опытами было установлено, что реакция между муравьиной кислотой и иодом в условиях титрования, т. е. в кислом растворе, идет настолько медленно, что не имеет значения для точности определения.

При дозировании хлорных растворов возникает, как известно, опасность погрешностей, связанная с летучестью хлора. Чтобы свести до минимума эту ошибку, мы оставляли в реакционной колбе возможно малый объем газовой фазы, а пробы брали пипеткой со дна, стараясь не перемешивать раствора во время измерений. Дозирование производилось при помощи специальной пипетки, построенной по типу известной пи-

петки Яковкина [5], которая была соединена с мембранным регулятором [7] и, следовательно, не нуждалась в трехходовом кране.

Соответствующие предосторожности принимались и в отмеривании хлорной воды при составлении реакционной смеси, но они не могли гарантировать точности вычисленного значения концентрации хлора в момент смешения, поэтому мы по большей части отсчитывали время от момента первой пробы, проверенного по ходу кривой падения концентрации хлора по времени. Значение концентрации хлора в момент смешения было необходимо для вычисления потери муравьиной кислоты за время от смешения до первой пробы; но эта величина имеет поправочный характер, и наши неточности в определении концентрации хлора в нулевой момент времени не могли отразиться на результатах.

Контрольные опыты показали, что при тщательном соблюдении всех предосторожностей удается при дозировании практически исключить потерю хлора от улетучивания, однако не во всех опытах достигались такие благоприятные условия. Повидимому, для некоторых случаев приходится считаться с потерей хлора в размере 1% за час.

Опыты велись при некоторой защите от света, хотя и в незатемненной комнате. Фотохимическая реакция в таких условиях не имеет значения.

Опытные данные

Условия и результаты нескольких опытов представлены таблицами и на рисунках 1 и 2, общие результаты даны в сводной табл. 1.

В опытных таблицах в круглых скобках указаны аналитические концентрации реагентов в молях на литр. t,— время в минутах, a — число миллилитров тиосульфата (около 0,01 N), пошедших на титрование одной пипетки реакционного раствора, q — значение константы первого порядка, вычисленное по уравнению: $q = \frac{1}{t} \lg \frac{a_0}{a}$. Таким образом, q — только условная константа, имеющая значение для сравнения. Точные константы и данные к их расчетам приводятся ниже.

C—общая аналитическая концентрация активного хлора.

Рассматривая опытные таблицы и кривые, можно сделать некоторые предварительные выводы.

1. Хлор-ион сильно ускоряет реакцию (рис. 1).
2. Водород-ион замедляет реакцию (рис. 2).

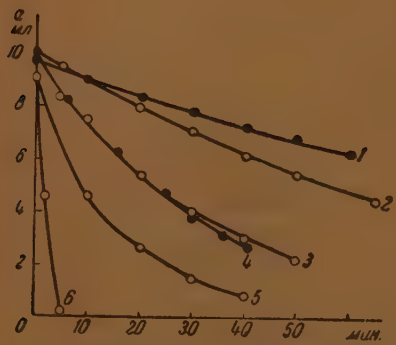


Рис. 1. Окисление муравьиной кислоты в присутствии хлоридов. Начальная концентрация HCO_2H 0,05 M, хлора — около 0,0035 M. 1 — 0,5 M HCl, 2 — 0,31 M HCl, 3 — 0,1 M HCl, 4 — без добавок, 5 — 0,022 M HCl, 6 — 0,25 M HCl

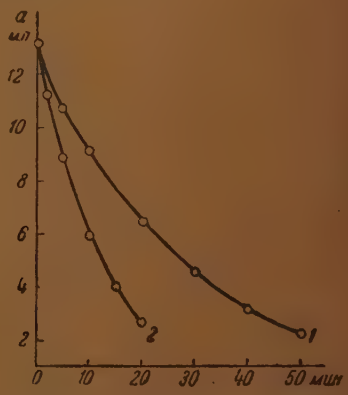


Рис. 2. Окисление муравьиной кислоты в присутствии азотной кислоты. Начальная концентрация муравьиной кислоты 0,1 M, хлора — около 0,005 M. 1 — 0,1 M HNO_3, 2 — без добавок

3. Соляная кислота в малых концентрациях ускоряет реакцию, в несколько больших концентрациях — замедляет (рис. 1), причем паде-

Опыт 56			Опыт 75			Опыт 84			Опыт 78			Опыт 71		
20°			20°			20°			20°			20°		
$(HCO_2H)_0$		0,0495	$(HCO_2H)_0$		0,0497	$(HCO_2H)_0$		0,0996	$(HCO_2H)_0$		0,0497	$(HCO_2H)_0$		0,0497
$(Cl_2)_0$		0,00467	$(Cl_2)_0$		0,00303	$(Cl_2)_0$		0,00364	$(Cl_2)_0$		0,0031	$(Cl_2)_0$		0,00340
			$(HCl)_0$		0,1035	$(HCl)_0$		0,1035	$(HCl)_0$		0,31	$(HCl)_0$		0,50
t	a	10^3q	t	a	10^3q	t	a	10^3q	t	a	10^3q	t	a	10^3q
0	9,92	—	5	11,15	—	5	11,80	—	5	12,45	—	10	13,49	—
6	8,26	13,2	10	9,60	13,0	10	8,70	26,5	10	11,73	5,1	20	12,50	3,15
10	7,38	12,8	20	7,15	12,8	20	4,88	25,6	20	10,37	5,29	30	11,68	3,12
15,5	6,30	12,7	30	5,32	12,8	30	2,72	25,5	30	9,12	5,40	40	10,85	3,15
20	5,50	12,8	40	4,00	12,7	40	1,54	25,3	40	8,10	5,34	50	10,12	3,12
25	4,71	12,9	50	3,01	12,6		Среднее	25,8	50	7,10	5,41	60	9,42	3,12
30	3,88	13,6		Среднее	12,8				60	6,30	5,38	70	8,82	3,13
35	3,18	13,7								Среднее	5,32		Среднее	3,13
41	2,70	13,8												

ние скорости не пропорционально концентрации соляной кислоты (опыты 75, 78, 71).

4. Скорость реакции возрастает приблизительно пропорционально концентрации муравьиной кислоты (опыты 75 и 84).

Вывод 1 указывает, что активным агентом окисления является не хлорноватистая кислота, а элементарный хлор, концентрация которого возрастает с увеличением концентрации хлор-иона вследствие регидролиза хлора. Из вывода 2 следует, что муравьиная кислота окисляется в форме формиат-иона.

В самом деле, действуя по уравнению (1), водород-ион, так же как и хлор-ион, должен повышать концентрацию элементарного хлора. Если тем не менее реакция замедляется, то, очевидно, водород-ион действует в обратном направлении на активную форму муравьиной кислоты, что надо понять как переход формиата в недиссоциированную муравьиную кислоту.

Примечательная зависимость скорости реакции от концентрации соляной кислоты (вывод 3) связывается с указанным заключением относительно природы активных агентов. Соляная кислота увеличивает концентрацию элементарного хлора за счет его регидролиза, действуя пропорционально квадрату своей концентрации. Одновременно она снижает концентрацию формиат-иона, и это действие оказывается превалирующим при больших концентрациях соляной кислоты. Дело в том, что концентрация элементарного хлора повышается лишь до известного предела, между тем как концентрация формиат-иона может убывать бесконечно.

В виду того, что скорость реакции убывает не пропорционально концентрации соляной кислоты, а несколько медленнее, приходится допустить второй способ реакции, независимый от концентрации водород-иона, всего вероятнее — через молекулу недиссоциированной муравьиной кислоты.

Таким образом, мы приходим к следующему общему кинетическому уравнению реакции:

$$-\frac{dC}{dt} = k[Cl_2][HCO_2^-] + k'[Cl_2][HCO_2H]. \qquad (3)$$

Введя константу электролитической диссоциации муравьиной кислоты K_1, получаем:

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 k \frac{[Cl_2][HCO_2H]}{[H^+]} + k'[Cl_2][HCO_2H]$$

или

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{K_1 k}{[H^+]} + k'\right)[Cl_2][HCO_2H].$$

Пользуясь термодинамическим значением константы K_1, берем вместо концентрации $[H^+]$ активность $[H^+]\gamma$ для соответствующей ионной концентрации, и тогда получаем выражение:

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{K_1 k}{[H^+]\gamma} + k'\right)[Cl_2][HCO_2H]. \qquad (4)$$

Чтобы заменить действительные концентрации реагентов в уравнении (4) на аналитически определяемые значения, необходимо ввести следующие коэффициенты.

При вычислении значения $[H^+]\gamma$ кроме добавленной соляной кислоты надо учитывать еще кислоту, образующуюся в результате окислительной реакции. Количество этой кислоты в молях в литре изме-

Таблица 1

Группа	Номер опыта	$10^3\,(HCO_2H)_0$	(HCl)	$10^3\,(Cl_2)_0$	$10^3\Delta G$	$10^3\,(HCO_2H)_m$	$[H^+]_m$	$[H^+]_{m\gamma}$	α	β	Q	$Q\,[H^+]_{m\gamma}$
						$t = 20°$ C						
I	65	49,5	0,1035	3,77	1,71	47,8	0 1069	0,0841			0,645	
	75	49,7	0,1035	3,03	1,36	48,4	0,1062	0,0836			0,6463	
	75a	49,7	0,1035	2,98	1,35	48,4	0,1062	0,0836			0,6472	
	84	99,6	0,1035	3,75	2,19	97,4	0,1078	0,0848			0,6473	
								0,0840	0,958	0,982	0,6466	0,0542
II	66	49,5	0,1552	3,49	1,41	48,1	0,1580	0,1215			0,4544	
	67	24,8	0,1552	3,52	0,91	23,9	0,1570	0,1208			0,4614	
								0,1211	0,984	0,974	0,4579	0,0555
III	64	49,5	0,2069	3,86	1,23	48,3	0,2094	0,1589			0,3553	
	69	49,5	0,2069	3,48	1,40	48,1	0,2098	0,1593			0,3548	
								0,1591	0,988	0,966	0,3550	0,0565
IV	68	49,5	0,3104	3,70	1,15	48,4	0,3128	0,2352			0,2475	
	76	49,5	0,3104	3,05	1,01	48,5	0,3124	0,2349			0,2511	
								0,235	0,995	0,949	0,2518	0,0592
V	71	49,5	0,4994	3,40	0,95	48,8	0,5013	0,376			0,1608	
	77	49,5	0,4994	3,01	0,55	49,2	0,5005	0,3754			0,1565	
								0,3757	0,998	0,921	0,1587	0,0597
						$t = 0°$ C						
I	88	99,6	0,1035	4,06	1,40	98,2	0,1063	0,0849			0,0598	
	90	99,6	0,1035	3,80	1,55	98,1	0,1066	0,0852			0,0612	
						98,15		0,0851	0,983	0,982	0,0605	5,15
II	86	99,6	0,2069	4,11	0,77	98,9	0,2085	0,1617			0,03451	
	89	99,6	0,2069	3,95	0,965	98,7	0,2089	0,1620			0,03456	
						98,8		0,1618	0,995	0,966	0,03453	5,59

ряется величиной $2\Delta C$, а средняя концентрация водород-иона на интервале измерений от C_{t_1} до C_{t_2} равна $[H^+]_m = (HCl)_0 + 2\Delta C$, где $\Delta C = C_0 - \frac{C_{t_1} + C_{t_2}}{2}$. ΔC составляет величину, по большей части меньше 1% от значения $[H^+]_m$ и лишь в опытах с 0,1 *M* соляной кислотой несколько бо́льшую 1%. С поправкой на ΔC можно считать $[H^+]$ постоянным во время опыта.

Коэффициент активности γ мы берем из таблиц для соляной кислоты [8].

Изменения концентрации муравьиной кислоты можно было бы учесть, ведя вычисления с помощью кинетического уравнения 2-го порядка. Однако ввиду постоянного значительного избытка муравьиной кислоты, мы принимаем ее концентрацию постоянной и равной средней на интервале измерений: $(HCO_2H)_m = (HCO_2H)_0 - \Delta C$. Это упрощение не вносит существенной ошибки в вычисление констант.

Для перевода аналитической концентрации активного хлора C в $[Cl_2]$ необходимо ввести два поправочных коэффициента, α и β. Первый учитывает гидролиз хлора и может быть вычислен с помощью константы уравнения Яковкина (1). Ввиду повышенных концентраций соляной кислоты в наших опытах необходимо ввести коэффициенты активности. Но в таком случае и константу Яковкина надо поправить на активность соляной кислоты согласно формуле $K_a = K\gamma^2$.

Из опытов с 0,01 *M* соляной кислотой новое значение константы Яковкина должно составить при 20° $3{,}78 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}9^2 = 3 \cdot 10^{-4}$. В виду отсутствия прямых экспериментальных данных это значение константы равновесия гидролиза хлора недостоверно. Однако дело идет о поправочной величине. Коэффициент α при самом большом отступлении от 1, т. е. при самом малом значении добавленного количества кислоты, составляет 0,967 при вычислении по концентрациям и 0,958 при вычислении с активностями. При бо́льших концентрациях соляной кислоты разница совершенно исчезает.

Коэффициент β учитывает уменьшение концентрации элементарного хлора за счет реакции $Cl_2 + Cl^- \rightleftarrows Cl_3^-$. Для этого равновесия имеются данные Шерилла и Изарда [9] для растворов, насыщенных хлором при 25°. В насыщенном хлором растворе отношение $\frac{[Cl_3^-]}{[Cl^-]} = 0{,}01$, а концентрация недиссоциированного хлора равна 0,058. Отсюда $K_2 = \frac{[Cl_2][Cl^-]}{[Cl_3^-]} = 5{,}8$*. Нетрудно вывести, что соотношение между концентрацией элементарного хлора и общим содержанием хлора C выражается для этого случая формулой

$$[Cl_2] = \frac{C}{K_2 C + 1}.$$

Для вычисления значений констант K_2, соответствующих нашим опытным температурам 20° и 0°, нехватает значения тепла реакции образования трихлорид-иона. Гриффит и Мак Кин [4] принимают его равным теплу образования трибромид-иона, что, конечно, произвольно. Так как во всяком случае теплота реакции незначительна, можно, не

* Кисс и Урманци [10], на основании измерений растворимости хлора в растворах солей, указывают для K_2 значение 4,0 (при 25°). Мы предпочитаем значение, выведенное из опытов Шерилла и Изарда, потому что их измерения относятся к растворам хлора в соляной кислоте, что более соответствует условиям наших опытов.

вводя значительной ошибки, принять, что константа Шерилла и Изарда сохраняет свое значение при 20° и при 0°.

После внесения указанных поправок кинетическое уравнение реакции окисления муравьиной кислоты принимает вид:

$$-\frac{dC}{dt}=\left(\frac{K_1k}{[H^+]_{m\gamma}}+k'\right)(HCO_2H)_m\,\alpha\beta C. \qquad (5)$$

В этом уравнении только C является переменной величиной, и, следовательно, при расчетах оно может быть трактовано как уравнение первого порядка.

Значения коэффициента $\frac{K_1k}{[H^+]_{m\gamma}}+k'$, обозначенного буквой Q, даны в таблице 1 вместе с другими опытными данными. Значение Q вычислено по формуле

$$Q=\frac{2{,}303}{t\alpha\beta}\cdot\lg\frac{a_0}{a}\cdot\frac{1}{(HCO_2H)_m}.$$

Обозначения и единицы измерений указаны выше. Опыты расположены по возрастающим значениям концентраций водород-иона.

Можно видеть, что при постоянном значении $[H^+]_{m\gamma}$ значения Q сохраняют удовлетворительное постоянство при различных концентрациях муравьиной кислоты.

Последняя графа таблицы показывает, что скорость реакции убывает не вполне пропорционально активности водород-иона, так как в противном случае произведение $Q[H^+]_{m\gamma}$ было бы постоянным. Таким образом подтверждается необходимость появления второго члена в кинетическом уравнении.

Для вычисления отдельных значений k и k' из формулы $Q=\frac{K_1k}{[H^+]_{m\gamma}}+k'$ необходимо комбинировать значения из разных опытов. Результаты этих расчетов для различных комбинаций групповых значений Q приведены в таблице 2.

Таблица 2

Комбинация	k	k'
I — II	292	0,031
I — III	293	0,028
I — IV	291	0,033
I — V	298	0,018
II — III	296	0,026
II — IV	291	0,033
II — V	302	0,016
III — IV	286	0,036
III — V	305	0,015
IV — V	(330)	(0,003)
(Среднее	295	0,026)

Значения k и k' в пределах ошибок опыта постоянны и составляют в среднем 295 и 0,026. Точность значения константы k', конечно, невысока, так как она получается, как малая разность двух больших чисел, составляя только 5—15% от сумарного значения Q, но порядок величины k' сохраняется и, в особенности, не видно какого-нибудь хода в зависимости от концентрации соляной кислоты. Этим подтверждается правильность предположенного механизма реакции.

Очевидно в нем не отводится никакой роли свободной хлорноватистой кислоте. Это видно из формы уравнения (3) и еще точнее уста-

навливается из данных нашего следующего сообщения, где показано, что скорость окисления формиата при 20° с помощью HOCl подчиняется уравнению $v = 6\,[HCO_2^-]\,[HOCl]^2$.

Сравнивая это уравнение с уравнением (3) при только что установленных значениях констант k и k', нетрудно рассчитать, что для кислых растворов вес потока через HOCl в общем реакционном потоке ничтожно мал.

Из отношения значений k и k' следует, что формиат-ион приблизительно в 11 000 раз активнее, чем недиссоциированная молекула муравьиной кислоты. Нетрудно установить, что второй член уравнения (3) приобретает некоторое значение только в присутствии относительно значительных концентраций соляной кислоты, когда концентрация формиат-иона очень сильно подавлена. В опытах без добавок соляной кислоты реакцию между хлором и муравьиной кислотой не удалось бы обнаружить.

Температурный коэффициент скорости реакции

Для его определения было поставлено несколько опытов при 0° и разных концентрациях муравьиной кислоты и хлора с добавкой соляной кислоты до 0,1 и 0,2 M. Данные и результаты сведены в табл. 1.

Из значений Q вычисляется прежним способом $k = 28{,}5$ и $k' = 0{,}0056$.

Комбинируя эти значения со значениями k и k' для 20°, находим температурный коэффициент скорости реакции с формиатом, равным 3,2 на 10°, и скорости реакции с муравьиной кислотой равным 2,6 на 10°.

Значения k' и соответствующего температурного коэффициента даются с прежней оговоркой относительно их невысокой точности.

Солевые эффекты в реакции между муравьиной кислотой и хлорной водой

Мы поставили несколько кинетических опытов в присутствии калийнитрата и натрийсульфата при 20°. Начальные концентрации реагентов и средние значения q сведены в табл. 3.

Таблица 3

Опыт	$(HCO_2H)_0$	$(Cl_2)_0$	(HCl)	(KNO_3)	$10^3 q$
79	0,05	0,01	0,1035	—	0,012
80	0,05	0,01	0,1035	0,2	0,013
83	0,05	0,004	0,1035	0,4	0,016
82	0,05	0,01	0,1035	0,4	0,014
				(Na_2SO_4)	
81	0,05	0,01	0,1035	0,1	0,023
73	0,05	0,004	0,1035	0,2	0,04

Из этой таблицы видно, что соли оказывают положительный солевой эффект, более значительный для сульфата, чем для нитрата. Этому явлению соответствует повышение константы электрической диссоциации муравьиной кислоты в присутствии различных солей [11].

Мы не пытались проследить эту связь количественным путем. Надо заметить, что точность солевых опытов заметно ниже, чем для несолевых ввиду возрастающей летучести хлора.

Замечания к механизму реакций муравьиной кислоты с галогенами

Кинетические отношения в реакции муравьиной кислоты с хлорной водой находят себе аналогию в течении реакции между муравьиной

кислотой и бромом [12] или иодом [13] в водном растворе. Во всех этих случаях скорость основной реакции определяется уравнением

$$-\frac{d[X_2]}{dt}=k[X_2][HCO_2^-].$$

Для реакций с бромной и иодной водой не указано параллельного потока через недиссоциированную муравьиную кислоту. Во всяком случае формиат-ион в реакциях с галогенами значительно активнее, чем недиссоциированная муравьиная кислота. С теоретической стороны бóльшая активность формиат-иона легко понимается как результат электронного давления, которое оказывает неподеленная пара электронов на атомы углерода и водорода в системе HCO_2^-.

Выводы

1. Скорость окисления муравьиной кислоты хлором в кислых водных растворах определяется уравнением

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt}=k[Cl_2][HCO_2^-]+k'[Cl_2][HCO_2H].$$

При 20° $k=295$, $k'=0{,}028$; при 0° $k=28{,}5$, $k'=0{,}0056$.

2. Окисление муравьиной кислоты в кислой среде идет через элементарный хлор и этим отличается от окисления щавелевой кислоты, где активным агентом, даже в присутствии хлора, является хлорноватистая кислота.

Академия Наук УССР
Институт органической химии
Киев
Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
31. III. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Шилов и др., Журн. физ. хим., **5**, 654, 1934; **8**, 909, 1936; **10**, 123, 1937; **13**, 759, 1242, 1939; **19**, 405, 1945.
2. Е. Шилов, Хлопчатобум. промышл., № 1, 36; № 2, 32, 1937.
3. Б. Некрасов, И. Нагаткин, Текст. промышл., № 10, 22, 1945.
4. R. Griffith, A. McKeown, Trans. Faraday Soc., **28**, 518, 1932.
4a. J. Cròh, Z. Phys. Ch., **81**, 695, 1913.
5. А. Яковкин, ЖРФХО, **32**, 673, 1900.
6. H. Harned, N. Embree, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1042, 1934.
7. Е. Шилов, Завод. лабор., № 1, 102, 1945; Хим. промышл., № 7, 18, 1944.
8. Landolt-Börnstein Tab., III. Erg. B., 2144, 1936.
9. M. Sherill, E. Izard, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1667, 1931.
10. A. v. Kiss, A. Urmànczy, Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged., **6**, 305, 1938; Chem. Zbl., I, 881, 1939.
11. A. v. Kiss, A. Urmànczy, Z. phys. Chem. (A), **171**, 257, 1934.
12. G. Bognàr, Z. phys. Ch., **71**, 529, 1910. A. Joseph., ibid., **76**, 156, 1911. D. Hammick, W. Hutchison, F. Snell, J. Chem. Soc., **127**, 2715, 1925. A. Berthoud, H. Bellenot. J. chim. phys., **21**, 308, 1924; B. Chow, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1437, 1935; E. Józefowicz, Roczniki Chem., **9**, 309, 1929; Chem. Zbl., II, 714, 1929.
13. N. Dhar, J. Chem. Soc., **111**, 726, 1917; A. Berthoud, H. Bellenot, J. chim. phys., **21**, 308, 1924; D. Hammick, M. Zwegintzov, J. Chem. Soc., 1105, 1926; A. v. Kiss, A. Urmànczy, Z. anorg. allg. Ch., **213**, 353, 1933; S. Dòosay, W. Bhagwat, ibid., **216**, 241, 1934; B. Chow, l. c.; E. Abel, A. Bildermann, Monatsh. f. Ch., **68**, 215, 1936.

О РАВНОВЕСИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСЯХ ПЛАВИКОВОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ

И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая и С. Д. Палевская

Ранее [1] нами было показано, что равновесие гидролиза тетрафторборатиона в водных растворах описывается уравнением

$$BF_4^- + H_2O \rightleftarrows BF_3OH^- + HF;\ \lg k = -\frac{707}{T} - 0{,}25. \qquad (1)$$

Существование иона BF_3OH^- было позднее подтверждено синтезом калиевой соли гидроксотрифтороборной кислоты [2], получаемой при смешении борной кислоты с концентрированным раствором гидрофторида калия.

Отмеченная рядом авторов [3, 4, 5] невозможность точного алкалиметрического титрования растворов тетрафтороборной кислоты может быть объяснена наличием в растворе легко разлагающихся щелочью анионов кислот, отличающихся по составу от чрезвычайно медленно разлагающегося в щелочной среде тетрафторборат-иона [6]. Действительно, Травер и Малапрад [7] показали, что в растворах тетрафтороборной кислоты наблюдается постепенное частичное и обратимое превращение ее в другую кислоту, анион которой легко разлагается щелочью. Равновесное содержание HBF_4 уменьшается с понижением концентрации раствора.

Травер и Малапрад не установили состава образующегося аниона и величины соответствующей константы равновесия. Они привели значения степени разложения только для пяти растворов концентраций от 0,06 *M* до 0,856 *M*.

Естественно было предположить, что в растворах тетрафтороборной кислоты, так же как и в растворах тетрафторборатов, образуется ион BF_3OH^-. В области избытка H_3BO_3 не исключена возможность образования анионов и других фтороборных кислот.

В настоящей статье изложены результаты изучения равновесий, наблюдающихся в смесях плавиковой и борной кислот, и показано, что уравнение (1) позволяет истолковать свойства растворов.

Принятые обозначения:

q — молярное отношение $\frac{HF}{H_3BO_3}$. Для смеси, стехиометрически соответствующей тетрафтороборной кислоте, $q=4$. При избытке HF, $q>4$; при избытке борной кислоты, $q<4$; φ — содержание BF_4^-, в долях от стехиометрически возможного. Стехиометрически возможное количество BF_4^- равно количеству H_3BO_3 при $q \geqslant 4$; при $q \leqslant 4$ оно равно $^1/_4$ от количества HF. M_0 — валовая моллальность HF в смеси. (Число молей HF на 1000г H_2O). Связывание HF в комплексы и образование при этом воды не учитывается при вычислении M_0.

I. Равновесие при стехиометрическом соотношении реагентов ($q=4$)

Смешением химически чистой плавиковой кислоты (содержавшей не более 0,2% H_2SiF_6 при 39,2% HF) и дважды перекристаллизован-

ной 100%-ной борной кислоты был получен исходный раствор, содержавший 8 молей HF и 2 моля H_3BO_3 на 1000 г H_2O ($M_0=8$; $q=4$).

Разбавлением по весу навесок исходного раствора была получена серия растворов с переменным M_0, но постоянным q. Растворы готовились и сохранялись в опарафиненных колбах при комнатной температуре, колебавшейся от 11 до 18°. Анализ растворов был произведен через 72 часа и повторно через 504 часа после их приготовления.

К навеске анализируемого раствора прибавлялся незначительный избыток щелочи, который оттитровывался по фенолфталеину после прибавления инвертированного сахара. Из убыли кислотности вычислялось количество образовавшегося BF_4^- (при образовании 1 г-иона BF_4^- связывается 4 г-эквивалента кислоты) и выход BF_4^- в долях от стехиометрически возможного.

Зависимость φ от M_0 представлена в табл. 1 и на рис. 1. Для более четкой передачи хода кривой в области низких концентраций значения M_0 отложены на логарифмической шкале.

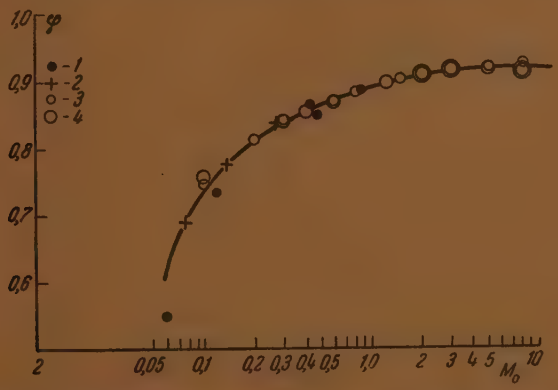


Рис. 1. Равновесие гидролиза HBF_4 при 11—18°: *1* — вычислено из данных Травера и Малапрад; *2* — из остатка от измерения скорости образования HBF_4; *3* — через 72 часа после изготовления смеси; *4* — через 504 часа

Несколько дополнительных значений $\varphi=f(M_0)$ были получены при измерениях скорости образования HBF_4 в смесях плавиковой и борной кислот. После окончания кинетических измерений, проводившихся при 30°, растворы оставлялись еще на 72 часа при комнатной температуре (15—20°), после чего определялось равновесное содержание (равновесие достигалось уже через 40 час.).

Эти значения удовлетворительно укладываются на общую кривую, хотя постоянство q в этих опытах менее гарантировано, чем в прошлых опытах. Следовательно, изучаемое равновесие является истинным, достижимым с обеих сторон.

В рис. 1 и в табл. 1 включены и точки, вычисленные нами из данных Травера и Малапрад. Они, за исключением первой, соответствующей $M_0=0{,}06$, также удовлетворительно ложатся на кривую.

Если верно, что гидроксофтороборная кислота (моногидрат фтористого бора) $H[BF_3OH]$ является сильной кислотой [1] или, по крайней мере, значительно более сильной кислотой, чем плавиковая, то диссоциация HF в растворах должна быть подавлена. Как расчеты, так и опыт показывают, что концентрация ионов фтора в исследуемых растворах весьма низка — растворы не дают обычных реакций на F^-

Таблица 1

Влияние начальной концентрации на равновесие гидролиза HBF_4 при 11—18°

Валовая концентр. HF в молях на 1000 г H_2O	Выход в долях от стехиометрически возможного					$K \cdot 10^3$
	через 72 часа	через 504 часа	остаток при измерениях скорости образования HBF_4	По Траверу и Малапрад		
				из HBF_4	из H_3BO_3+HF	
8,00	0,927	0,918	—	—	—	11,5, 14,6
5,00	0,923	0,919	—	—	—	8,0, 8,9
3,00	0,919	0,919	—	—	—	5,4, 5,4
2,00	0,911	0,911	—	—	—	4,3, 4,3
1,50	0,905	—	—	—	—	3,7
1,236	—	0,899	—	—	—	3,5
0,856	—	—	—	0,886	—	3,1
0,800	0,885	—	—	—	—	3,0
0,600	0,870	0,869	—	—	—	2,9, 3,0
0,480	—	—	—	—	0,85	3,2
0,428	—	—	—	0,866	—	2,2
0,400	0,855	0,853	—	—	—	2,5, 2,5
0,300	0,842	0,840	—	—	—	2,2, 2,3
0,268	—	—	0,847	—	—	1,9
0,268	—	—	0,822	—	—	2,7
0,200	0,813	—	—	—	—	2,2
0,1388	—	—	0,778	—	—	2,2
0,1388	—	—	0,765	—	—	2,5
0,1200	—	—	—	—	0,735	2,9
0,1000	0,748	0,757	—	—	—	2,1, 2,0
0,0788	—	—	0,620	—	—	2,7
0,0788	—	—	0,690	—	—	2,7
0,0600	—	—	—	—	0,55	5,5

Равновесие гидролиза растворов тетрафтороборной кислоты в этом случае описывается уравнением (1), выведенным для равновесия гидролиза BF_4^-.

Из

$$\underset{\frac{M_0}{4}\varphi}{BF_4^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\frac{M_0}{4}(1-\varphi)}{BF_3OH^-} + \underset{\frac{M_0}{4}(1-\varphi)}{HF}, \qquad (1')$$

следует, что идеальная константа равновесия

$$K = \frac{M_0}{4}\frac{(1-\varphi)^2}{\varphi}. \qquad (2)$$

Вычисленные значения K также приведены в табл. 1. Они близки к найденным при изучении гидролиза растворов KBF_4 (2, 2—2, 8·10^{-3} при 20—25° [1]). Систематический рост вычисляемых значений константы в области высоких концентраций связан, возможно, не только с прогрессирующим отклонением от идеальных законов, но и с неполной диссоциацией $BF_3 \cdot H_2O$.

Предположение о том, что $BF_3 \cdot H_2O$ является слабой кислотой, приводило бы к схеме равновесия гидролиза:

$$H^+ + BF_4^- + H_2O \rightleftarrows BF_3 \cdot H_2O + HF; \quad k^{1/2} = \frac{1-\varphi}{\varphi}; \quad \varphi \neq f(M_0), \qquad (3)$$

что явно противоречит опыту. Не удовлетворяет опыту и предположение об образовании более чем одной молекулы HF.

Найденные условия равновесия растворов тетрафтороборной кислоты позволяют приближенно вычислить содержание отдельных составных частей в растворах тетрафтороборной кислоты. Пренебрегая диссоциацией HF, возможной неполнотой диссоциации HBF_3OH и отступлениями от идеального закона действующих масс, имеем:

$$\left.\begin{aligned} [H^+] &= \frac{M_0}{4} \\ [BF_4^-] &= \frac{M_0}{4}\varphi \\ [BF_3OH^-] = [HF] &= \frac{M_0}{4}(1-\varphi) \\ [F^-] = k_{HF}\frac{[HF]}{[H^+]} &= k_{HF}(1-\varphi) = 7{,}2\cdot 10^{-4}(1-\varphi) \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Результаты вычислений для ряда концентраций приведены в табл. 2.

Сравнение величины [HF] и $[F^-]$ указывает, что принятая предпосылка упрощенного расчета — полное подавление диссоциации HF^- удовлетворяется достаточно точно.

Таблица 2

Состав растворов тетрафтороборной кислоты

Стехиометрическая моральность HBF_4	φ	Концентрации в $M/_{1000}$ г H_2O				
		H^+	BF_4^-	BF_3OH^-	HF	F^-
2	0,92	2	1,84	0,16	0,16	$0{,}6\cdot 10^{-4}$
0,5	0,91	0,5	0,455	0,045	0,045	$0{,}6\cdot 10^{-4}$
0,2	0,88	0,2	0,176	0,024	0,024	$0{,}9\cdot 10^{-4}$
0,05	0,81	0,05	0,040	0,010	0,010	$1{,}4\cdot 10^{-4}$
0,025	0,75	0,025	0,019	0,006	0,006	$1{,}8\cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Влияние температуры на выход BF_4^- в смеси 0,0788 *M* по HF и 0,0197 *M* по H_3BO_3.

Температура °C	Выход	$K\cdot 10^3$	$K\cdot 10^3$ по ур-нию (1)
20	0,690	2,7	2,2
60,75	0,614	4,8	4,3
90	0,55	7,3	6,3

Для выяснения влияния температуры на равновесие гидролиза тетрафтороборной кислоты смесь HF и H_3BO_3 ($M_0=0{,}0788$; $q=4$) выдерживалась в резиновых колбах в термостате. Периодически проводившиеся анализы смесей показали, что положение равновесия достигается при 60,7° в течение 100 мин., а при 90,0° — в течение 15 мин.

Приведенные в табл. 3 и на рис. 2 данные указывают, что константа равновесия незначительно возрастает при повышении температуры.

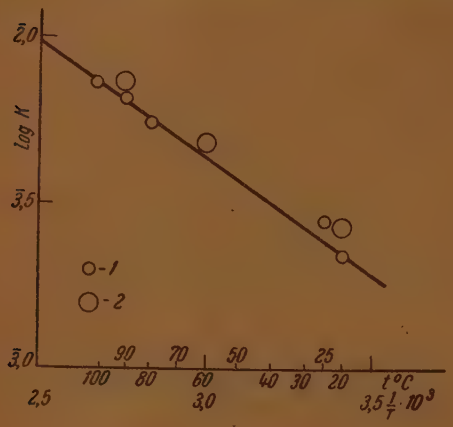


Рис. 2. Зависимость константы равновесия гидролиза BF_4^- от температуры: *1* — из равновесия гидролиза растворов KBF_4; *2* — из равновесия гидролиза растворов HBF_4

Наблюденная температурная зависимость близка к найденной ранее [1] для гидролиза BF_4^-, что еще раз подтверждает правильность избранной схемы описания равновесий.

II. Зависимость выхода BF_4^- от молярного отношения $\frac{HF}{H_3BO_3}=q$

Растворы с переменным q были получены введением навесок борной кислоты в отвешенные количества плавиковой кислоты $\left(1{,}0189\,\frac{\text{молей HF}}{1000\text{г } H_2O}\right)$.

Растворы выдерживались в опарафиненных колбах в течение 13 суток при комнатной температуре. Предварительные испытания показали, что избранное время достаточно для достижения положения равновесия:

M_0	q	φ_1, определенное через 10 суток	φ_1, определенное через 13 суток
1,0189	5,975	0,969	0,977
1,0189	1,002	0,660	0,659
0,2775	5,975	0,978	0,976

Растворы анализировались указанным в прошлом разделе методом. В смесях с $q=1$ анализ проводился титрованием щелочью по метилоранжу в присутствии $CaCl_2$ (подробности описаны в разделе IV), так как высокое содержание H_3BO_3 должно было приводить к значительным погрешностям при вычислении φ из общей кислотности *.

* Опытная часть работы проводилась ранее, чем был разработан удобный метод определения бора [8] и фтора [9] в тетрафтороборатах.

Таблица 4

q	$M_0 = 1{,}0189$		$M_0 = 0{,}5399$		$M_0 = 0{,}2775$	
	φ	$K \cdot 10^3$	φ	$K \cdot 10^3$	φ	$K \cdot 10^3$
1,002	0,659	—	0,705	—	0,6995	—
1,497	0,698	—	0,737	—	0,737	—
1,989	0,729	—	0,751	—	0,748	—
2,498	0,7575	—	0,7795	—	0,770	—
2,996	0,792	—	0,803	—	0,795	—
3,493	0,830	—	0,831	—	0,815	—
4,014	0,909	2,7	0,889	1,1	0,858	1,8
4,108	0,930	3,3	0,909	2,6	0,877	2,2
4,195	0,939	3,9	0,925	2,8	0,8935	2,4
4,296	0,954	3,9	0,942	2,7	0,915	2,3
4,405	0,959	4,4	0,952	2,8	0,925	2,4
4,496	0,960	5,1	0,948	3,6	0,928	2,7
4,986	0,976	5,1	0,971	3,3	0,962	2,25
5,975	0,977	8,0	0,978	4,1	0,976	2,3

Вычисленные из результатов анализов значения φ приведены в табл. 4 и рис. 3.

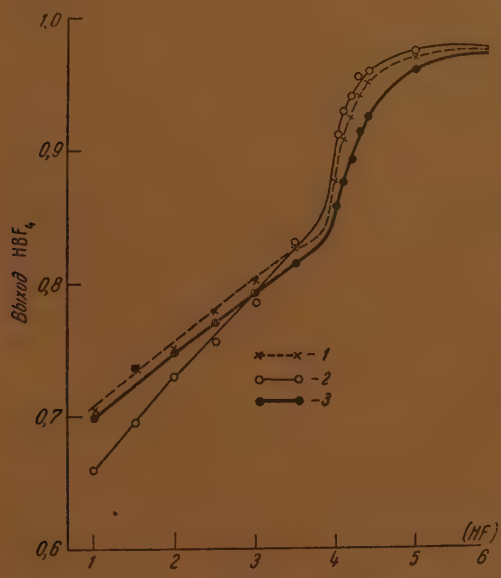


Рис 3. Выход HBF_4 (в долях от стехиометрически возможного) в зависимости от отношения $q = \frac{(HF)}{(H_3BO_3)}$; *1* — 0,5399 MHF, *2* — 1,019 MHF, *3* — 0,2775 MHF

Если бы HBF_4 являлась единственным продуктом реакции борной и плавиковой кислот, то при стехиометрическом соотношении реагентов ($q = 4$) должен был бы наблюдаться минимальный выход HBF_4. Падение его в области избытка борной кислоты может быть объяснено только образованием гидроксофтороборных кислот.

При избытке плавиковой кислоты условия равновесия могут быть описаны схемой:

$$\left.\begin{array}{lll} BF_4^- + H_2O \rightleftarrows BF_3OH^- + HF & & \\ \frac{M_0}{q}\varphi & \frac{M_0}{q}(1-\varphi) & M_0\left(1-\frac{3+\varphi}{q}\right). \end{array}\right\} \quad (1'')$$

Откуда идеальная константа равновесия

$$K = \frac{M_0}{q}\frac{(1-\varphi)(q-3-\varphi)}{\varphi}. \quad (5)$$

Вычисленные по уравнению (5) значения констант равновесия приведены в табл. 4. Полученные значения имеют тот же порядок, что найденные ранее.

Разбавлением части исходных растворов были получены еще две серии растворов с теми же значениями отношений $\frac{HF}{H_3BO_3}$, но с меньшими значениями молярности фтористого водорода. Надежность этих данных, также приведенных в табл. 4 и на рис. 3, ниже, чем для $M_0 = 1{,}0189$, так как эти растворы готовились разбавлением растворов по объему (в парафинированной мерной колбе) и пробы для анализа отбирались парафинированными пипетками, но общий характер найденного влияния q на выход BF_4^- остался тем же. Возможно, что пересечение этих кривых в области малых q с кривой для $M_0 = 1{,}019$ связано с ошибками опытов и что истинные значения φ для этих растворов лежат на несколько сотых ниже.

III. Зависимость выхода BF_4^- от валовой концентрации при $\frac{HF}{H_3BO_3} = 3{,}5$

Растворы были изготовлены так же, как в разделе 1.

Приведенные в табл. 5 и на рис. 4 результаты показывают, что выход HBF_4 в области разбавленных растворов резко возрастает с

Таблица 5

Выход BF_4^- в смесях с $q = 3{,}5$ при 18°

M_0	φ определенное через		M_0	φ определенное через	
	168 час.	456 час.		168 час.	456 час.
0,1	0,723	0,720	1,236	—	0,831
0,2	0,815	—	1,5	0,833	—
0,3	0,798	—	2,0	—	0,826
0,4	0,816	0,814	3	0,830	0,825
0,6	0,823	0,822	5	0,819	0,799
0,8	0,827	—	8	0,799	0,790

повышением валовой концентрации. При дальнейшем повышении концентрации HF наблюдается пологий максимум (при $M_0 \cong 1{,}5$), и затем незначительное падение φ. Во всей области выход BF_4^- ниже наблюдавшегося при $q = 4$, что вполне соответствует описанным выше результатам.

IV. Равновесие образования тетрафтороборной кислоты в насыщенных борной кислотой растворах

В опарафиненные колбы были введены навески растворов плавиковой кислоты известной моллальности, после чего к ним была прибав-

лена 100%-ная борная кислота в количествах, обеспечивающих насыщение. Тщательно закупоренные колбы находились при комнатной температуре (11—18°) в течение 10 суток, после чего растворы подвергались анализу.

Описанный выше метод определения выхода BF_4^- по убыли определяемой в присутствии инвертированного сахара кислотности раствора не может быть применен в этом случае, потому что раствор насыщен борной кислотой. Так как растворимость борной кислоты высока, сильно зависит от температуры и может изменяться в присутствии электролитов, то попытка учесть ее при вычислении изменения кислотности, связанной с образованием BF_4^-, привела бы к совершенно ненадежным результатам. Вследствие этого был применен следующий метод анализа.

К исследуемой смеси быстро прибавлялся титрованный раствор щелочи до перехода цвета метилоранжа. После прибавления 10 мл 1 *M* $CaCl_2$ (для осаждения ионов F^-) раствор дотитровывался до нейтральной реакции. После прибавления второй порции раствора $CaCl_2$ реакция раствора либо не изменялась, либо требовалось прибавить еще 1—4 капли 0,1 *N* NaOH.

Так как в присутствии метилоранжа и хлористого кальция H_3BO_3 и BF_4^- не титруются щелочью, а HF и гидроксофтороборные кислоты оттитровываются полностью, то количество образовавшейся HBF_4 равно одной трети от убыли кислотности.

Возможность пользования этим методом анализа была проверена в ряде титрований плавиковой кислоты и гидролизованных растворов KBF_4 и $NaBF_4$. Результаты измерений приведены в табл. 6 и на рис. 4.

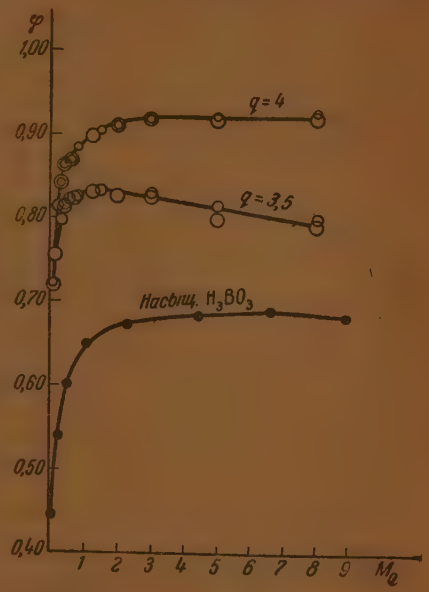


Рис. 4. Выход HBF_4 в зависимости от валовой молальности HF при разных отношениях $\frac{HF}{H_3BO_3}$.

Сравнение данных табл. 6 с данными табл. 5 и 1 указывает, что выход BF_4^- существенно падает при насыщении раствора борной кислоты, что вызывается усиленным образованием гидроксофтороборных кислот.

Таблица 6

Выход BF_4^- в насыщенных борной кислотой растворах при 18,5°

M_a	φ	M_a	φ
0,1	0,447	2,29	0,672
0,25	0,539	4,43	0,683
0,50	0,604	6,61	0,688
1,10	0,648	8,90	0,682

Обсуждение результатов

Результаты исследования позволяют сделать ряд выводов об условиях получения растворов тетрафтороборной кислоты и их свойствах.

Описанный Берцелиусом [10] и применявшийся и рядом других авторов способ получения тетрафтороборной кислоты насыщением плавиковой кислоты борной позволяет получить кислоту, почти не разрушающую стекло, но этот метод не целесообразен при ряде дальнейших применений ее, так как выход BF_4^- уменьшается.

Так, например, при получении арилфторидов по способу Бальца и

Шимана [11] применение полученной таким методом кислоты должно снизить выход тетрафторобората диазония. В этих случаях, вероятно, полезно применять стехиометрически необходимое количество борной кислоты или даже избыток плавиковой кислоты.

Изготовление кислоты по Берцелиусу может вызвать затруднения и при получении растворимых тетрафтороборатов, так как при последующей нейтрализации раствора происходит разложение BF_3OH^-.

Алкалиметрическое определение концентрации растворов тетрафтороборной кислоты невозможно из-за сложности состава раствора и зависимости равновесного состава его от концентрации и температуры, наличия избытка борной кислоты и т. д. Утверждение Керна и Джонса [5], будто титрование до pH = 5 позволяет приближенно оценивать концентрацию фтороборной кислоты, ошибочно и полученные ими результаты случайны, тем более, что результаты титрования должны зависеть и от времени, прошедшего между разбавлением раствора и титрованием. Ошибочно их утверждение и о том, что при титровании раствора до pH = 7 происходит разложение $NaBF_4$, образовавшегося при первой стадии титрования. Разложение BF_4^- протекает очень медленно [6], а вторая стадия титрования связана с разложением BF_3OH^-.

Наличие гидролиза BF_4^- приводит к выводу, что растворы фтороборной кислоты должны несколько разъедать стекло и SiO_2.

Поэтому нужно с осторожностью относиться к условиям всех аналитических методов, в которых действие HF на SiO_2 устраняется прибавлением борной кислоты. Концентрация HF уменьшается тем сильнее, чем больше избыток H_3BO_3 и чем ниже температура, но не сводится до нуля.

Выводы

1. Растворы «тетрафтороборной кислоты» подвергаются гидролитическому разложению, зависящему от концентрации раствора, отношения HF/H_3BO_3 и температуры.

2. При избытке HF состав раствора определяется ранее изученным равновесием

$$BF_4^- + H_2O \rightleftarrows BF_3OH^- + HF.$$

3. В присутствии избытка HF выход BF_4^- резко возрастает и приближается к стехиометрически возможному.

4. Введение избытка борной кислоты существенно уменьшает выход BF_4^- в связи с образованием гидроксофтороборных кислот.

На основе полученных данных кратко рассмотрены условия получения и применения растворов «тетрафтороборной кислоты».

Металлургический институт
им. Сталина
Лаборатория общей химии
Днепропетровск

Поступило
16. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Рысс, ДАН, 52, 421, 1946.
2. И. Г. Рысс, ДАН, 54, 327, 1946.
3. W. Blum, Haring. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 40, 288, 1921.
4. W. Blum, Liskomb, Jens, Baily, Ibid., 36, 243, 1917.
5. E. Kern, T. Jones, Ibid., 57, 273, 1930.
6. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, Журн. физ. хим., 21, 549, 1947.
7. A. Travers, L. Malaprade, Bull. Soc. Chim., 47, 788, 1930.
8. И. Г. Рысс, Журн. общ. хим., 16, 531, 1946.
9. И. Г. Рысс, Завод. лабор., 16, 651, 1946.
10. J. Berzelius, Pogg. Ann., 2, 113, 1824.
11. G. Balz, Schiemann, Ber., 60, 1186, 1927.

КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕСОВ. I. КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ КИСЛОРОДА ВОДОЙ

М. Товбин и А. Коненко

I

Вопрос о механизме гетерогенных реакций представляет значительный интерес. Несмотря на то, что этому вопросу посвящена обширная литература, он еще очень далек от разрешения. Гетерогенные реакции всегда сопровождаются побочными процессами, и при стационарном течении процесса наблюдаемая скорость реакции определяется самой медленной ее стадией (обычно диффузией).

В связи с этим изучение кинетики стационарных гетерогенных процессов не может дать однозначного ответа на вопрос о механизме реакций на поверхности раздела фаз. С этой точки зрения значительно больший интерес представляет, повидимому, изучение кинетики нестационарных гетерогенных процессов, т. е. изучение закономерностей кинетики процесса в самой начальной его стадии (при очень малой продолжительности контакта между реагирующими фазами).

Как известно, начальная скорость гетерогенной реакции часто очень велика. Далее скорость процесса быстро уменьшается со временем до тех пор, пока не устанавливается стационарное состояние, при котором кинетика процесса обычно определяется скоростью диффузии (диффузионная область).

В подавляющем большинстве работ изучалась кинетика процессов именно в этой диффузионной области. О предшествующей ей области (промежуточной), в которой гетерогенный процесс является нестационарным, мы имеем лишь качественные представления.

Следует отметить, что вопрос о кинетике нестационарных гетерогенных процессов представляет не только теоретический интерес, но может иметь и практическое значение, так как во многих случаях в технике используются именно нестационарные процессы (в тех случаях, когда взаимодействующие фазы находятся в контакте кратковременно). Расчет скорости подобных нестационарных процессов на основании закономерностей, найденных для диффузионной области, может привести к весьма существенным ошибкам.

Особенное практическое значение имеет нестационарный процесс абсорбции газов жидкостями. Этот процесс широко применяется в химической технологии и на практике обычно проводится в условиях кратковременного контакта газа с абсорбирующей жидкостью (например, при абсорбции газа падающими каплями воды).

В связи с этим мы поставили своей целью в первую очередь изучить кинетику нестационарного процесса абсорбции газа жидкостью.

В ряде работ рассматривались закономерности стационарного процесса абсорбции [1—6]. Интересная попытка изучить скорость процесса абсорбции в его начальных стадиях была предпринята Ледигом и Уивером [7]. Их метод, однако, как указывают сами авторы, не дает возможности определить истинные значения скорости процесса абсорбции в его начальной стадии.

Нестационарный процесс абсорбции изучался также в ряде работ, посвященных исследованию кинетики растворения газов в условиях, используемых в технике. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, ставились лишь весьма узкие цели — нахождения экспериментальных данных, необходимых для проектирования скрубберов. В связи с этим обычно применялись полузаводские установки и самые работы ставились в условиях, фактически исключающих возможность теоретической обработки полученных результатов.

Ряд исследователей изучали скорость абсорбции различных газов и паров (SO_2 NH_3, NO_2, H_2O, Cl_2 и др.) в падающих каплях жидкостей [8—13]. Принцип применявшихся методов вкратце сводится к следующему: растворитель вытекает из капилляра (в некоторых работах для распыления растворителя использовали форсунки) и в виде капель падае тчерез башню известной высоты, содержащую абсорбируемый газ. На дне башни растворитель собирается в условиях, исключающих его дальнейший контакт с абсорбируемым газом. Определяя содержание растворяющегося газа в собранном таким образом растворителе, находят скорость абсорбции газа во время свободного падения капель. Методика, применявшаяся в этих работах, имеет ряд существенных недостатков.

1. В большинстве работ не учитывалось время каплеобразования, т. е. не учитывалось то, что капля находится в контакте с абсорбируемым газом не только во время свободного падения, но и от момента образования капли до ее отрыва. В некоторых работах, правда, вводилась поправка на время каплеобразования. Для этого опыты проводились при различном времени каплеобразования (это время определялось при помощи секундомера) и в полученные значения величины абсорбции вводилась поправка (путем линейной экстраполяции времени каплеобразования до нуля). Естественно, что такой метод расчета связан с значительной ошибкой.

Для более полного устранения указанного недостатка необходимо проводить опыты так, чтобы капли растворителя образовывались в атмосфере инертного, плохо растворяющегося газа [13].

2. Второй, повидимому наиболее существенный, недостаток этих работ связан с методикой, применявшейся для предохранения капель (после падения) от дальнейшего поглощения абсорбируемого газа. Во всех работах капли, после падения с определенной высоты в атмосфере растворяемого газа, собирались под слоем какой-либо не смешивающейся с водой жидкости, плохо растворяющей абсорбируемый водой газ. Обычно для этой цели применяли керосин или вазелиновое масло. При этом считали, что при достаточной толщине слоя защитной жидкости вода практически изолирована от растворяющегося газа. Этот способ предохранения воды приводит к большим ошибкам, причем, как было нами показано, получаются значительно преуменьшенные результаты. Это можно доказать следующими опытами. Воду, лишенную кислорода, мы пропускали каплями через слой бензина толщиной в несколько сантиметров и затем определяли содержание кислорода в собранной под бензином воде. Содержание кислорода в защищенной таким образом воде оказывалось очень незначительным, причем оно мало менялось со временем и практически не зависело от толщины слоя бензина (если этот слой был не менее 2—3 см). Это указывало на достаточно эффективную защиту воды от растворения кислорода. Если, однако, повторить такие же опыты с той разницей, что капли обескислороженной воды сначала пролетают некоторое расстояние в воздухе (25—50 см), а затем попадают в слой бензина, то, как оказалось, получаемые результаты сильно зависят от толщины слоя бензина: по мере увеличения толщины слоя бензина уменьшалась концентрация кислорода в собираемой воде. Это, пови-

димому, можно объяснить тем, что при падении капли через слой защищающей жидкости вода может частично отдавать поглощенный ею за время полета в воздухе кислород (значительная часть которого находится в самых поверхностных слоях капли).

При больших скоростях десорбции этот эффект может существенно повлиять на получаемые результаты.

В настоящей работе мы поставили себе целью изучить закономерности кинетики абсорбции кислорода из воздуха падающей каплей воды.

Выбор кислорода в качестве абсорбируемого газа обуславливался следующими соображениями:

1. Желательно было изучить процесс абсорбции газа, по возможности не реагирующего химически с растворителем.

2. Данные о скорости абсорбции кислорода воздуха водой представляют интерес с практической точки зрения (так как они могут быть использованы при проектировании различных установок для искусственного аэрирования воды).

II. Методика исследования

Прибор, примененный нами для определения скорости абсорбции кислорода в воде, схематически изображен на рис. 1. Дестиллированную воду, частично лишенную кислорода путем длительного кипячения, наливали в склянку A (емкостью 5 л) и закрывали пробкой с тремя отверстиями.

Через воду длительное время пропускали ток очищенного водорода (через трубку C_1) до практически полного удаления кислорода.* Склянку A помещали в водяной термостат и выдерживали до тех пор, пока вода не принимала постоянную температуру. Через трубку C_3 вода поступала в капилляр K, закрепленный в специальной насадке H, через которую во время опыта пропускали ток чистого водорода.

Таким образом капли обескислороженной воды образовывались в атмосфере водорода. После отрыва капля вылетала из отверстия в нижней части насадки и падала через слой воздуха (высота падения измерялась при помощи линейки) в тройник, с конусообразным отростком B. Через тройник пропускали с определенной скоростью ток 0,1 N раствора NaCl из резервуара P. При помощи кранов K_1 и K_2 в отростке B поддерживали постоянный уровень жидкости. Из тройника жидкость попадала в сосуд Π, заполненный 0,1 N раствором NaCl, емкостью 100—110 мл. Вытесняемая из сосуда Π жидкость вытекала через трубку C_4. Капля воды после падения через слой воздуха попадала в отросток B и увлекалась током раствора NaCl в сосуд Π**. Через некоторое время (когда через трубку C_4 вытекало 100—120 см³), кран K_3 закрывали, сосуд Π отсоединяли от прибора и закрывали шлифованной пробкой. При этом пробка вытеснила некоторое количество раствора и под ней не оставалось ни пузырьков воздуха. Раствор в сосуде Π тщательно перемешивали, после чего отбирали 5 мл для определения хлоридов. Остальной раствор

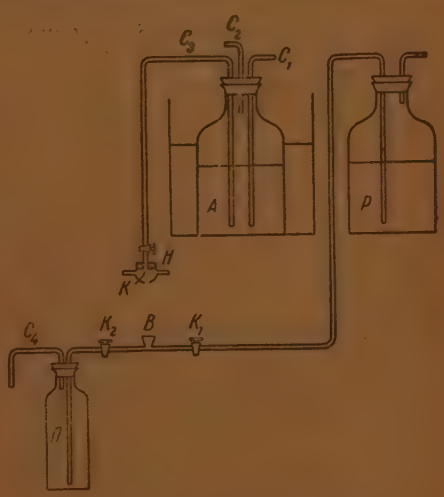


Рис. 1. Схема установки

* Во время опытов вода находилась под постоянным небольшим током водорода. Избыток водорода из склянки A удалялся через узкую стеклянную трубку C_2.

** Скорость каплеобразования регулировалась так, чтобы количество воды, попавшей в виде капель в тройник, примерно равнялось количеству раствора NaCl, поступающего за то же время из резервуара P.

сразу же использовался для определения кислорода (причем применялись обычные при этом определении предосторожности). Хлориды определялись по методу Мора, кислород — по Винклеру.

Зная первоначальную концентрацию NaCl и содержание Cl^- в растворе после опыта, можно с достаточной точностью рассчитать количество воды, попавшей в сосуд *II* в виде капель.

Далее, определив содержание O_2 в сосуде *II* после опыта и зная концентрацию кислорода в растворе NaCl (равную его растворимости в 0,1 *N* растворе NaCl при температуре опыта), вычислялось количество кислорода, растворенного в каплях во время их падения в воздухе. При такой постановке опыта удается получать достаточно воспроизводимые результаты. Расхождения между параллельными определениями обычно не превышали 8—10%. Все же, учитывая сравнительно большую ошибку измерений, мы всегда ставили не менее 5 параллельных опытов, и во всех дальнейших таблицах приводим средние значения из полученных величин.

Описанная методика не лишена ряда недостатков.

Капли, как мы указывали, образуются в атмосфере водорода. Часть пропускаемого через насадку *H* водорода может выходить через нижнее отверстие и, в связи с этим, возникает некоторая ошибка в определении высоты падения капли через воздух (h). Эта ошибка может иметь значение лишь при небольшой высоте падения капли. Необходимо также учитывать, что падающая капля увлекает за собой водород и в первые моменты ее падения получаются несколько преуменьшенные значения скорости абсорбции. Наконец, при падении капель (особенно с большой высоты) в раствор NaCl капля может механически увлекать за собой небольшие количества воздуха, что привело бы к преувеличенным значениям скорости растворения.

Вследствие этого при применении описанного метода наиболее точные результаты получаются при средних значениях h (от 5 до 50 см).

III. Зависимость скорости абсорбции от высоты падения капли и от времени ее контакта с воздухом

В первой серии опытов мы изучили зависимость количества кислорода, абсорбированного каплей a*, от высоты ее падения h.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

$t = 15°$ C; объем капли $V = 0{,}0499$ см³

h в см	a в мг/л	h в см	a в мг/л
1	0,61	50	2,77
5	1,02	75	3,08
10	1,60	100	3,32
25	2,22		

Представляло интерес на основании полученных данных рассчитать скорость абсорбции кислорода падающей каплей. Для этого необходимо рассчитать продолжительность контакта капли с воздухом (т. е. время ее падения t). Вопрос о скорости падения капель в воздухе неоднократно рассматривался теоретически. При этом было найдено, что падение капель (изучаемых размеров) не подчиняется ни закону свободно падающего тела, ни закону Стокса. Однако теоретические расчеты Джонстона и Вилльямса [13] показывают, что сопротивление воздуха может вызвать увеличение времени контакта падающей капли (радиусом 1—6 мм) всего примерно на 3% по сравнению с временем, рассчитанным по формуле для свободно падающего тела (при высоте падения порядка 1,5 м). Учитывая это, а также принимая во внима-

* Величина a выражена в мг кислорода, абсорбированного одним литром воды.

ние значительную ошибку самого эксперимента и незначительную высоту падения капель ($h \leqslant 1$ м), мы можем ограничиться первым приближением и рассчитывать время контакта капли с воздухом, исходя из закона свободно падающего тела.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

В третьей графе табл. 2 приведены значения k константы скорости абсорбции, рассчитанные в предположении, что этот процесс подчиняется уравнению реакции первого порядка (что справедливо для стационарного процесса абсорбции).

Как видно из табл. 2, величина k закономерно убывает со временем, следовательно, процесс абсорбции кислорода водой в своей начальной стадии не подчиняется уравнению реакций первого порядка. Используя данные табл. 2, мы рассчитали изменение скорости абсорбции со временем.

Таблица 2

$t = 15°$ C; $V = 0{,}0499$ см³

t в сек.	a в мг/л	k	t в сек.	a в мг/л	k
0,045	0,61	1,36	0,226	2,22	1,07
0,101	1,02	1,14	0,319	2,77	0,97
0,144	1,60	1,17	0,391	3,08	0,91
			0,452	3,32	0,85

Результаты этих вычислений приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, кривая $\frac{da}{dt} = f(t)$ имеет довольно резкий минимум при $t = 0{,}07$ сек. Естественно, что к этим данным необходимо относиться с большой осторожностью, так как дифференциальная кривая $\frac{da}{di} = f(t)$ весьма не точна (в связи с значительными ошибками в измерениях a). Однако отмеченный минимум на кривой $\frac{da}{dt} = f(t)$, повидимому, не связан с случайными ошибками опыта. На это указывает хотя бы тот факт, что совершенно аналогичные результаты были получены нами при четырех различных температурах.

Этот любопытнй факт требует дальнейшей экспериментальной проверки и поэтому мы здесь не будем останавливаться на возможных его объяснениях.

Перейдем к теоретическому расчету скорости абсорбции. Абсорбция газа жидкостью состоит из трех одновременно протекающих процессов: диффузии кислорода из воздуха к поверхности капли, адсорбции кислорода поверхностью воды и диффузии кислорода с поверхности в глубь капли.

Скорость стационарного процесса, как мы указывали выше, приравнивают скорости самой медленной из всех стадий процесса (чаще всего скорости диффузии). Однако такой способ расчета совершенно неправилен при вычислении скорости нестационарной реакции. В этом случае скорость процесса (до момента наступления стационарного состояния) определяется кинетикой истинной реакции на границе раздела фаз (протекающей при быстро изменяющихся концентрациях реагирующих веществ).

Рассмотрим сначала с качественной стороны закономерности кинетики нестационарного процесса абсорбции.

В момент соприкосновения падающей капли с воздухом начинается адсорбция кислорода водой, скорость которой можно вычислить (принимая картину простой адсорбции) по формуле:

$$v_1 = k_1 (1 - \theta) c, \tag{1}$$

где θ — часть поверхности, занятая адсорбированным веществом, c — его концентрация на границе раздела фаз и k_1 — постоянная величина.

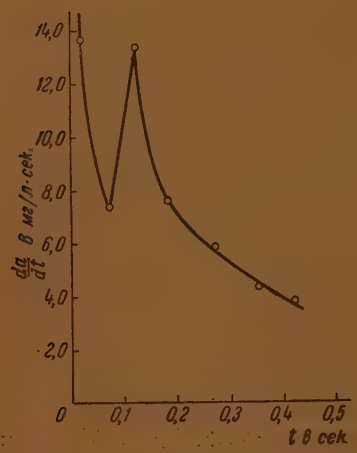


Рис. 2. Зависимость скорости абсорбции от времени

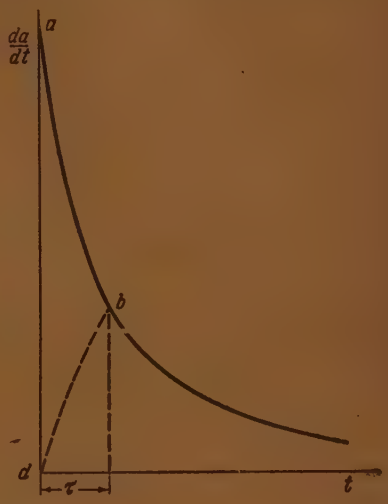


Рис. 3. Изменение скорости абсорбции газа со временем

Скорость этого процесса очень быстро уменьшается со временем (вследствие резкого уменьшения концентрации адсорбируемого вещества на границе раздела и увеличения θ), как показано на рис. 3 (отрезок ab).

По мере уменьшения концентрации адсорбируемого вещества (в нашем случае кислорода) у поверхности капли увеличивается скорость его диффузии из воздуха к границе раздела фаз (пунктирная кривая bd на рис. 3). В некоторый момент времени τ скорость диффузии становится равной скорости адсорбции (при данном значении c). В дальнейшем скорость адсорбции продолжает уменьшаться со временем медленнее, чем на участке ab (за счет увеличения θ). На этом участке скорость диффузии кислорода из воздуха несколько больше скорости его адсорбции на поверхности капли. Одновременно с рассмотренными процессами происходит еще и диффузия кислорода с поверхности капли в глубже лежащие слои воды.

Скорость этого процесса значительно меньше скоростей адсорбции и диффузии кислорода к поверхности капли, поэтому он проявляется главным образом тогда, когда поверхность капли близка к насыщению кислородом. К этому времени практически наступает стационарное состояние, и на этой — третьей стадии — кинетика процесса определяется скоростью диффузии кислорода в воде. Эта стадия процесса, как мы уже указывали, сравнительно хорошо исследована, и поэтому мы здесь ограничимся рассмотрением лишь первых двух стадий.

Как указывалось выше, скорость адсорбции выражается уравнением (1). Однако часть поглощенного вещества десорбируется обратно Скорость этого процесса v_2, как известно, выражается следующим образом:

$$v_2 = k_2\theta, \tag{2}$$

где k_2 — постоянная величина.

Отсюда для скорости суммарного процесса мы получаем:

$$\frac{da}{dt} = k_1(1-\theta)c - k_2\theta, \tag{3}$$

где a — количество вещества, поглощаемое поверхностью за время t. *

Степень заполнения поверхности θ, естественно, равна:

$$\theta = \frac{a - a_1}{a_\infty},$$

где a_1 — количество кислорода, диффундирующее за время t в глубь капли, и a_∞ — постоянная величина, зависящая от величины поверхности капли (количество кислорода, поглощаемое поверхностью при равновесии). Величина a_1, как указывалось выше, в начале процесса значительно меньше чем a, и поэтому в первом приближении (для начальных стадий процесса) можно считать:

$$\text{и } \theta = \frac{a}{a_\infty} \tag{4}$$

и

$$\frac{da}{dt} = k_1\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right)c - k_2\frac{a}{a_\infty}. \tag{5}$$

Для решения уравнения (5) необходимо знать $c = f(t)$. Теоретический расчет концентрации кислорода у поверхности падающей капли представляет значительные трудности, и поэтому мы ограничимся лишь приближенным вычислением.

Характер изменения концентрации кислорода c у поверхности капли (соответствующий описанной выше картине процесса) приведен на рис. 4 (кривая *I*). На этом же рисунке кривая *II* показывает изменение со временем концентрации кислорода c_p, при которой капля, поглотившая aг кислорода, была бы в равновесии с газом.

Как видно из рисунка, фактическая концентрация кислорода у поверхности капли больше равновесной концентрации c_p на некоторую величину Δc, т. е.

$$c = c_p + \Delta c, \tag{6}$$

Характер изменения величины Δc со временем изображен на кривой *III*. Эта величина закономерно уменьшается по мере увеличения количества поглощенного кислорода a.

---

* При выводе мы считаем, что величина поверхности раздела не изменяется со временем.

В первом приближении мы можем предположить, что:

$$\Delta c = k'(1 - \omega a), \tag{7}$$

где k' и ω — постоянные величины.

Подставив значение c в уравнение (5) и принимая во внимание, что:

$$k_1\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right) c_p = k_2 \frac{a}{a_\infty}, \tag{8}$$

получаем:

$$\frac{da}{dt} = \rho\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right)(1 - \omega a), \tag{9}$$

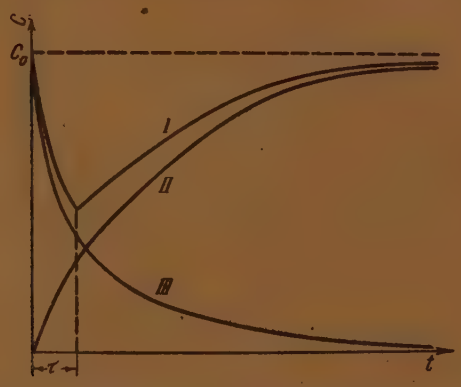


Рис. 4. Зависимость концентрации абсорбируемого газа у поверхности раздела фаз от времени

где $\rho = k_1 k'$ — постоянная величина, или после интегрирования:

$$\ln \frac{1 - \omega a}{1 - \frac{a}{a_\infty}} = \rho' t + Q, \tag{10}$$

где $\rho' = \rho\left(\frac{1}{a_\infty} - \omega\right)$ — постоянная и Q — константа интегрирования. Используя далее начальное условие: при $t = 0$, $a = 0$, имеем $Q = 0$, и поэтому мы окончательно получаем:

$$\rho' = \frac{1}{t} \ln \frac{a_\infty (1 - \omega a)}{a_\infty - a}, \tag{11}$$

отсюда для количества вещества, адсорбируемого за время t, находим

$$a = a_\infty \frac{1 - e^{-\rho' t}}{1 - a_\infty \omega e^{-\rho' t}}. \tag{12}$$

Для проверки уравнения (11) мы воспользовались полученными экспериментальными данными (см. табл. 2).

Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

$t = 15°$ C; $V = 0{,}0499$ см³; $\omega^* = 0{,}1904$

t в сек.	a в мг/л	$-\rho'$	a в мг/л (вычисл.)	Ошибка в %
0,0451	0,61	1,38	0,63	+ 3,3
0,101	1,02	1,11	1,26	+25,5
0,144	1,60	1,36	1,66	+ 3,7
0,226	2,22	1,36	2,29	+ 3,1
0,319	2,77	1,40	2,83	+ 2,2
0,391	3,08	1,36	3,16	+ 2,6
0,452	3,32	1,36	3,40	+ 2,4
∞	10,33	—	—	—
	$\sim\bar{\rho}' = 1{,}33$			

Величина ω вычислялась из экспериментальных данных следующим образом: Согласно уравнению (11) можем написать:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a_\infty(1-\omega a_t)}{a_\infty - a_t} = \frac{1}{2t}\ln\frac{a_\infty(1-\omega a_{2t})}{a_\infty - a_{2t}}, \tag{13}$$

откуда:

$$\omega^2 - \left(\frac{2a_\infty a_t - Aa_{2t}}{a_\infty a_t^2}\right)\omega + \left(\frac{a_\infty - A}{a_\infty a_t^2}\right) = 0, \tag{14}$$

где

$$A = \frac{(a_\infty - a_t)^2}{a_\infty - a_{2t}}.$$

Из уравнения (14) находим:

$$\omega = \frac{2a_\infty at - Aa_{2t}}{2a_\infty a_t^2} \pm \sqrt{\Delta}, \tag{15}$$

где $\sqrt{\Delta}$ — постоянная. Значение этой постоянной легко найти, принимая во внимание, что одним из корней ω_1 уравнения (13) будет:

$$\omega_1 = \frac{1}{a_{t\infty}}.$$

Величина a_∞ равна растворимости кислорода из воздуха в воде при температуре опыта.

Как видно из табл. 3, значения a, вычисленные по уравнению (12), вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Следует, однако, еще раз подчеркнуть, что выведенные уравнения являются сугубо приближенными. В действительности процесс абсорбции кислорода в изученных условиях усложняется целым рядом побочных явлений (изменение формы и величины поверхности капли во время ее падения, охлаждение поверхности капли вследствие испарения воды, изменение характера диффузии кислорода к поверхности и т. д.).

IV. Влияние температуры и размера капель на скорость абсорбции

Было изучено влияние температуры воды на скорость абсорбции кислорода. Опыты ставились так же, как и раньше, с той только разницей, что температура воды, вытекающей из капилляра, значитель-

но отличалась от температуры воздуха.* Полученные результаты приведены в табл. 4 (см. также рис. 5).

Таблица 4

$V = 0{,}0499$ см³

T° C	h в см	t в сек.	a в мг/л	k	a вычисл. в мг/л	Ошибка в %
5	1	0,045	1,40 (?)	3,21	0,84	—66,7
5	5	0,101	1,55	1,60	1,59	+ 2,6
5	10	0,144	1,83	1,35	1,95	+ 6,6
5	25	0,226	2,32	1,13	2,37	+ 2,1
5	∞	∞	12,89	—	—	—
25	1	0,045	0,76	1,69	0,75	— 1,3
25	5	0,101	1,31	1,35	1,48	+11,4
25	10	0,144	1,98	1,31	1,94	— 2,1
25	25	0,226	2,26	1,09	2,60	+17,0
25	∞	∞	8,62	—	—	—
40	1	0,045	0,90	5,02	0,94	+ 4,4
40	5	0,101	1,54	1,38	1,70	+10,4
40	10	0,144	2,19	1,65	2,11	— 3,8
40	25	0,226	2,45	1,34	2,65	+ 8,1
40	∞	∞	6,40	—	—	—

Как видно из табл. 4 (см. также табл. 2), скорость абсорбции кислорода в изучаемых условиях сравнительно мало зависит от температуры. При всех температурах процесс не подчиняется уравнению реакции первого порядка, причем константа k (вычисленная по уравнению реакций первого порядка) во всех случаях закономерно уменьшается со временем. В предпоследней графе таблицы приведены значения a, вычисленные по уравнению (12). Как видно из таблицы, рассчитанные значения a вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Характер температурной зависимости скорости нестационарного процесса абсорбции несколько необычен.

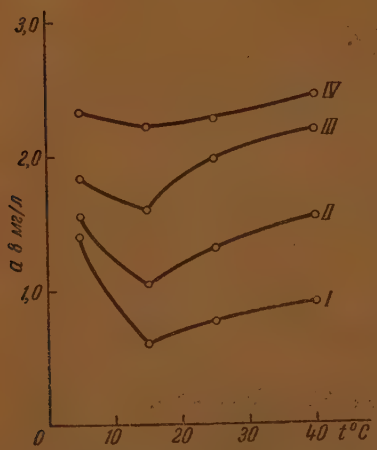


Рис. 5. Влияние температуры на скорость абсорбции кислорода водой: I — $t = 0{,}045$ сек; II — $t = 0{,}101$ сек; III — $t = 0{,}144$ сек; IV — $t = 0{,}226$ сек.

На рис. 5 изображена зависимость количества кислорода, поглощаемого каплей a от температуры воды (при разной продолжительности контакта капли с воздухом).

При увеличении температуры величина a сначала падает, достигая минимального значения (при $t \approx 15°$ C), а затем вновь начинает возрастать с увеличением температуры. При этом температурный минимум проявляется тем сильнее, чем меньше высота падения капли (т. е. чем меньше продолжительность ее контакта с воздухом). Повы-

* В этих опытах мы не учитывали охлаждение поверхности капли во время ее падения в воздухе и поэтому значения температурных коэффициентов скорости абсорбции являются приближенными.

димому, при значительном времени контакта капли с воздухом температурный минимум вообще исчезает.

Наблюдаемый характер температурной зависимости можно качественно объяснить, исходя из следующих соображений: скорость нестационарного процесса абсорбции, с одной стороны, пропорциональна числу ударов молекул из газовой фазы о поверхность жидкости в единицу времени, которое возрастает при увеличении температуры; с другой стороны, скорость адсорбции изменяется симбатно с изменением растворимости газа, а поэтому она должна уменьшаться при увеличении температуры. Влияние этих противоположных факторов, повидимому, и обуславливает возникновение температурного минимума для скорости абсорбции.

В следующей серии опытов мы изучили влияние размера капель на скорость абсорбции кислорода. С этой целью мы выпускали капли из капилляров с различным сечением. Объем капель определялся путем взвешивания известного их числа, а поверхность рассчитывалась в предположении, что капли имеют шарообразную форму.

Это предположение не вполне правильно, в действительности сферическая капля во время полета несколько деформируется.

Саито [14] теоретически показал, что падающие капли воды приобретают форму сфероида, сплющенного перпендикулярно направлению падения. К аналогичным выводам пришел Ленард [15]. Ленард нашел, что дождевые капли, которые сначала имеют шарообразную форму, в дальнейшем при скорости 6—8 м/сек приобретают форму опрокинутой чашки. При этом капля не подчиняется ни закону свободно падающего тела, ни закону Стокса. Предельная скорость падения капли, как было показано рядом исследователей (16—18), значительно меньше, чем это следует из закона Стокса. Зная предельную скорость падения капли, можно рассчитать максимальную величину ее деформации в полете. На основании такого расчета Джонстон и Вильямс [13] приходят к выводу, что вследствие деформации количество газа, абсорбируемого каплей, может изменится всего на 20% (при высоте падения капли порядка 1,5 м). Учитывая это, а также принимая во внимание, что в этой серии опытов высота падения капель не превышала 25 см, мы вполне можем в первом приближении не принимать во внимание деформацию капель.

Результаты опытов по выяснению влияния размера капель на скорость абсорбции приведены в табл. 5.

Таблица 5

$t = 15°$ C

V в см³	S в см² *	a в мг/л			$\frac{a}{S}$ 10^6 мг/см²		
		$t=0{,}101$ сек.	$t=0{,}144$ сек.	$t=0{,}226$ сек.	$t=0{,}101$ сек.	$t=0{,}144$ сек.	$t=0{,}226$ сек.
0,150	9313	0,70	1,01	—	7,52	10,9	—
0,050	13140	1,02	1,60	2,22	7,59	12,2	16,8
0,012	21620	2,31	2,67	3,78	10,4	12,3	17,5

* Величина S равна поверхности 1 литра воды, т. е. поверхности $\frac{1000}{V}$ капель.

Как видно из табл. 5, скорость абсорбции кислорода (рассчитанная на единицу поверхности) в первом приближении не зависит от размера капель (в исследованном интервале размеров).

V. Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику абсорбции

В ряде работ изучалось влияние мономолекулярных слоев на кинетику стационарного процесса абсорбции газов жидкостями [19—20]; при этом было показано, что адсорбционные слои практически не влияют на скорость растворения газа.

Представляло интерес выяснить влияние добавок поверхностно-активных веществ на скорость нестационарного процесса абсорбции. В качестве поверхностно-активных веществ мы принимали изоамиловый и октиловый спирты. Опыты ставились как и раньше, с той только разницей, что изучалась скорость абсорбции кислорода в падающих каплях насыщенного при 15°С раствора спирта в воде.*

Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

$t = 15°$ С

Растворитель	V в см³	S в см²	a мг/л			$\frac{a}{S} \cdot 10^5$ мг/см²		
			$t = 0{,}045$ сек.	$t = 0{,}101$ сек.	$t = 0{,}144$ сек.	$t = 0{,}045$ сек.	$t = 0{,}101$ сек.	$t = 0{,}144$ сек.
Вода	0,012	21620	1,12	2,31	2,67	5,2	10,4	12,3
Насыщенный раствор $C_5H_{11}OH$ (изо)	0,015	19850	0,74	1,64	1,85	3,22	8,3	9,3
Насыщенный раствор $C_8H_{17}OH$ (норм)	0,019	18420	0,27	0,94	1,08	1,5	5,1	6,0

Как видно из табл. 6, наличие поверхностно-активных веществ значительно уменьшает скорость абсорбции кислорода водой в начальной стадии процесса. Влияние поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением их поверхностной активности и значительно уменьшается при увеличении времени контакта капли с воздухом.

Выводы

1. Для выяснения механизма гетерогенной реакции существенное значение может иметь изучение закономерностей кинетики процесса в его начальных стадиях (когда процесс нестационарен). Изучение кинетики нестационарных процессов представляет интерес также с практической точки зрения, так как эти процессы находят применение в технике.

2. Разработан метод изучения кинетики нестационарного процесса абсорбции газа жидкостью. Метод основан на определении скорости абсорбции газа падающими каплями жидкости и позволяет уменьшить продолжительность контакта реагирующих фаз до 0,02—0,03 сек.

3. Исследована кинетика нестационарного процесса абсорбции кислорода из воздуха водой. Показано, что кинетика нестационарного процесса абсорбции имеет ряд специфических закономерностей (значительно отличающихся от закономерностей кинетики стационарных процессов).

* Капилляры подбирались так, чтобы размер капель в отсутствие и в присутствии поверхностно-активных веществ был примерно одинаков.

4. Принимая картину простой адсорбции, выведено уравнение для скорости нестационарного процесса растворения газа в жидкости, хорошо согласующееся с экспериментальными данными.

5. Исследована зависимость скорости нестационарного процесса абсорбции от температуры. Показано, что при увеличении температуры скорость процесса абсорбции кислорода водой уменьшается, достигая минимального значения при 15° С. При дальнейшем увеличении температуры скорость абсорбции незначительно возрастает. Температурный минимум скорости абсорбции проявляется тем сильнее, чем меньше продолжительность контакта капли с воздухом.

6. Показано, что примеси поверхностно-активных веществ значительно уменьшают скорость нестационарного процесса абсорбции кислорода. Влияние примесей поверхностно-активных веществ на скорость процесса возрастает с увеличением их поверхностной активности и резко уменьшается при увеличении продолжительности контакта капли с воздухом.

Академия Наук УССР
Институт гидробиологии
Киев

Поступила
17. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Hurter, Journ. Soc. Chem. Ind., 4, 639, 1885; 6, 707, 1887; 8, 861, 1889; 12, 227, 789, 1893.
2. Adenay, Phil. Mag., 9, 360, 1920.
3. Adenay a. Becker, Proc. Roy. Soc., Dublin, 15, 385, 609, 1918; 16, 143, 1920.
4. W. K. Lewis, Journ. Ind. Eng. Chem., 8, 825, 1916.
5. Whitman a. Keats, ibid., 14, 185, 1922.
6. Whitman, Chem. Met. Eng., 29, 146, 1923.
7. Ledig a. Weaver, Journ. Am. Chem. Soc., 46, 650, 1924.
8. Whitman, Long a. Wang, Journ. Ind. Eng. Chem. 18, 363, 1926.
9. Hatta, Ueda a. Baba, Journ. Soc. Chem. Ind., 87, 383, 1934.
10. Haslam, Ryan a. Weber, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 15, 177, 1923.
11. Hixson a. Scott, Journ. Ind. Eng. Chem., 27, 307, 1935.
12. Johnstone a. Kleinschmidt, Am. Inst. Chem. Engrs., 34, 187, 1938.
13. Johnstone a. Williams, Journ. Ind. Eng. Chem., 31, 993, 1939.
14. Saito, Science Repts. Tohoku Imp. Univ., 2, 179, 1939.
15. Lenard, Ann. Physik, 65, 629, 1921.
16. Arnold, Phil. Mag., 22, 755, 1911.
17. Oseen, Arkiv Mat., Astron., Fysik, 9, 1, 1913.
18. Goldstein, Proc. Roy. Soc. (London), 123, 225, 1929.
19. Miyamoto, Davis a. Grandall, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 37, 69, 1930.
20. Вознесенский и Ключарев, Журн. физ. хим., 2, 506, 1932.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

РАЗРЯД ИОНОВ РТУТИ. ОБРАЗОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО СЛОЯ ХЛОРА И КИСЛОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ РТУТИ. II

К. Розенталь и Б. Эршлер

В настоящей работе предполагалось на примере ртутного электрода проверить применимость формул, выведенных ранее [1], для поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами. Поведение ртутного электрода в растворе своих ионов при такой поляризации уже изучалось Крюгером [2], но малая точность его измерений и отсутствие данных о величине поверхности электрода затрудняет сравнение его результатов с результатами теоретических расчетов. Данные, необходимые для такого сопоставления, были получены в настоящей работе.

С другой стороны, было желательно проверить формулы для случая поляризации электрода, имеющего, помимо обычного двойного слоя, еще и адсорбированный слой с большой емкостью. Для этой цели также был использован ртутный электрод в растворе, содержавшем хлор-ионы в присутствии избытка других анионов, не адсорбируемых специфически. Ионы хлора, адсорбированные на ртути при потенциалах образования каломели, повидимому, сильно деформированы, поскольку емкость электрода при этом значительно выше емкости обычного двойного слоя. Таким образом, эту систему можно рассматривать как электрод с обычным двойным слоем, состоящем из посторонних анионов, и с адсорбированным слоем хлора. При небольших концентрациях хлор-ионов здесь может одновременно наблюдаться поляризация из-за медленности образования слоя хлора на ртути и концентрационная поляризация по иону хлора. Аналогичный случай уже разбирался на примере платиноводородного электрода [3, 4], для которого, наряду с концентрационной поляризацией по молекулярному водороду, наблюдалась поляризация, связанная с образованием адсорбированного слоя водорода. Такой электрод, однако, представляет значительно более сложную систему, и для количественной проверки теории менее пригоден, чем хлорнортутный электрод.

Кроме того, в этой работе изучен ртутный электрод, находящийся в равновесии с насыщенным щелочным раствором окиси ртути. Это — пример электрода с адсорбированным слоем кислорода при одновременном наличии процесса растворения металла с образованием окиси.

1. Методика

Омическое сопротивление электролита

При измерении поляризации в переменном токе необходимо уменьшить сопротивление раствора, поскольку омическое падение напряжения в нем добавляется к величине поляризации. В случае твердого электрода это достигается расположением последнего в виде тонкой проволоки вдоль оси металлического цилиндра,

являющегося вспомогательным электродом [3]. При работе же с ртутным электродом удобно пользоваться ртутной каплей, по Грэму [5], расположив ее в центре платинового цилиндра, который служит вспомогательным электродом для поляризации переменным током. В этом случае сопротивление электролита, рассчитанное на 1 см² поверхности ртути, будет приближенно определяться выражением:

$$r_{\text{раст.}} = \frac{1}{\text{K}} \cdot \frac{S}{4\pi r} = \frac{1}{\text{K}} \cdot r, \qquad (1)$$

где K — удельная электропроводность раствора, S — поверхность капли, r — ее радиус. Из формулы (1), которая верна, если радиус цилиндра много больше радиуса капли, следует, что сопротивление электролита на 1 см² поверхности должно быть прямо пропорционально радиусу капли. Мы работали с каплями, радиус которых колебался от 0,3 до 0,4 мм, а поверхность от 0,01 до 0,02 см². Расстояние между ртутной каплей и цилиндром было 2—3 мм. Измерения производились в растворе 2 $NHClO_4$, удельная электропроводность которого K равнялась 0,58 $\frac{1}{\text{ом}\cdot\text{см}^2}$. Экспериментальное значение сопротивления электролита в нашем случае равнялось в среднем 0,06—0,08 ом·см², что близко к значениям 0,05—0,07 ом·см², находимым из (1).

Измерительная установка

Схема измерительной установки изображена на рис. 1. Мостик N, в котором производилось измерение емкости и проводимости ртутного электрода, состоял из двух постоянных сопротивлений R_1 и R_2, переменного сопротивления R и переменной емкости C. Нулевым прибором в мостике служил катодный вольтметр V с чувствительностью 0,03 mV на 1°. Переменное напряжение на мостик подавалось от генератора D с таким расчетом, чтобы амплитуда колебаний потенциала на электроде не превышала 10 mV. Измерительная ячейка состояла из сосуда A. Капля M, служившая электродом, выдавливалась из резервуара со ртутью T

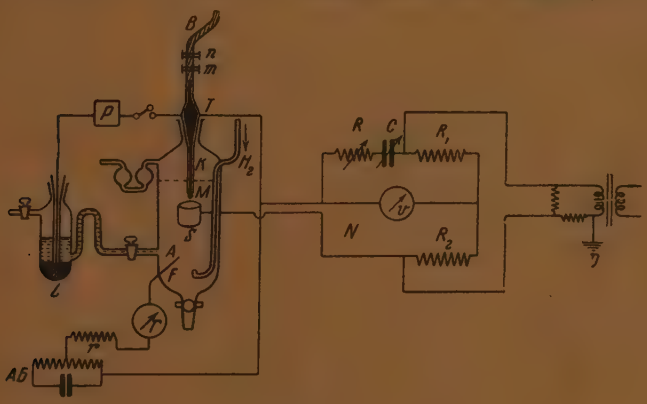


Рис. 1. Измерительная схема

через капилляр K, имевший на конце сужение, диаметром 0,08 мм. Заполнение резервуара T производилось путем всасывания ртути через капилляр K до тех пор, пока уровень ее в каучуковой трубке B не поднимался выше винтового зажима n, после чего последний завинчивался доотказа. Сжимая слегка каучук B, с помощью второго зажима m, можно было выдавить через капилляр K каплю желаемого размера. Вспомогательным электродом для поляризации переменным током служил платинированный платиновый цилиндр S диаметром 4 мм и высотой 5 мм. Поляризация постоянным током производилась при помощи вспомогательного платинового электрода F от батареи $АБ$ через сопротивление $r = 10^5\Omega$. Сила постоянного тока измерялась гальванометром $Г$ с чувствительностью $3 \cdot 10^{-8}$ А на 1°. Потенциал электрода M измерялся относительно электрода сравнения L с помощью потенциометра P. Перед началом опыта через раствор в сосуде A продувался очищенный водород, пропускавшийся предварительно через ловушку

с жидким воздухом. Поверхность капли вычислялась по ее диаметру, находимому с помощью горизонтального микроскопа. За диаметр капли принималось среднее значение ее горизонтального и вертикального диаметров. Найденную таким образом величину поверхности приходилось умножать на поправочный коэффициент вследствие некоторого искажения размеров капли стенками прибора. Последний определяли путем многократного измерения истинной поверхности капли двумя независимыми методами: по весу капли и по емкости двойного слоя на ней. Оба метода приводили к одинаковому значению величины поверхности.

2. Ртутный электрод в растворе своих ионов

Измерения велись в растворах $0{,}01\,N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$, $0{,}003N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$, $0{,}001\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$, $0{,}0005N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$, $0{,}001N\,Hg_2(NO_3)_2 + 0{,}2N\,HClO_4$ и $0{,}001N\,Hg_2(NO_3)_2 + 0{,}02N\,HClO_4$. Все растворы готовились из химически чистых реактивов. Ртуть дважды перегонялась в вакууме. Измерения проводились в интервале частот от 200 до 15 тыс. герц и в интервале потенциалов от —1,0 V до 0.

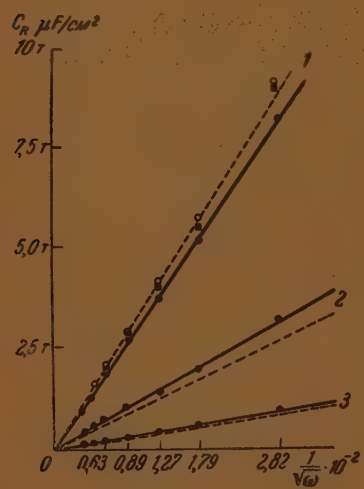


Рис. 2. Экспериментальные значения C_R (сплошные кружки) и теоретические (пунктирные линии значения $\bar{C}_R$ для ртутного электрода в растворе своих ионов как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$

1 — 0,01 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$; *2* — 0,003 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$; *3* — 0,001 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$, 0,001 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 0{,}2\,N\,HClO_4$ (пустые кружки), то же + 0,02 *N* $HClO_4$ (квадраты)

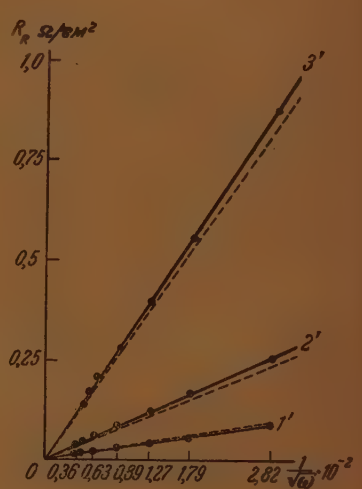


Рис. 3. Экспериментальные значения R_R (сплошные кружки) и $\frac{1}{\omega C_R}$ (пунктирные линии) для ртутного электрода в растворе своих ионов как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$

1' — 0,01 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$; *2'* — 0,003 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$; *3* — 0,001 *N* $Hg_2(NO_3)_2 + 2\,N\,HClO_4$

В табл. 1 приведены результаты измерений емкости $C_я$ и сопротивления $R_я$ ячейки, полученные для каждого раствора при соответствующем равновесном потенциале. На рис. 2 и 3 нанесены точками соответственно значения емкости C_R (кривые *1, 2, 3* рис. 2) и сопротивления R_R электрода (кривые, *1', 2', 3'* рис. 3) против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$. Для разбавленных растворов $HClO_4$ C_R и R_R также нанесены на рисунки

Таблица 1

Емкость $C_я$ и сопротивление $R_я$*, рассчитанные на 1 см² ртутного электрода в растворах: $0{,}01N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$, $0{,}003N\,Hg_2(NO_3) + 2N\,HClO_4$, $0{,}001N\,Hg_2(NH_3)_2 + 2N\,HClO_4$ и $0{,}0005N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$ (при равновесных потенциалах)

Hz	$0{,}01N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$		$0{,}003N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$		$0{,}001N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$		$0{,}0005N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2N\,HClO_4$	
	$C_я$ в μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ в μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ в μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ в μF/см²	$R_я$ ом·см²
200	8 200	0,17	3 250	0,34	950	0,99	375	1,8
500	5 220	0,134	2 090	0,25	600	0,57	234	1,04
1 000	3 750	0,126	1 470	0,2	424	0,4	180	0,68
2 000	2 800	0,115	1 020	0,16	318	0,28	134	0,46
4 000	2 050	0,11	800	0,135	212	0,23	100	0,3
6 000	1 680	0,1	620	0,124	188	0,2	85	0,22
8 000	1 320	0,1	530	0,12	166	0,17	80	0,18
12 000	940	0,1	487	0,11	148	0,14	75	0,16

Сопротивление раствора 0,08 ом·см²

* Последовательное соединение $C_я$ и $R_я$ дает схему, обладающую сопротивлением ячейки при данном растворе.

кружками и квадратиками. Величины эти соответствуют активному и реактивному слагаемому сопротивления электрода, которым он обладает, если не учитывать наличие двойного слоя [1].

Они вычисляются по данным табл. 1 следующим образом. Из общего сопротивления ячейки $\left(R_я - \frac{j}{\omega C_я}\right)$ векторно вычитают сопротивление раствора, равное здесь 0.08 ом·см²; из оставшегося сопротивления, после пересчета его на проводимость, векторно вычитывают проводимость двойного слоя, емкость которого принимается равной 40 μF/см². Активное и реактивное слагаемые оставшегося сопротивления равны соответственно R_R и C_R.

Для величин C_R и R_R должны соблюдаться соотношения

$$C_R = \overline{C}_R, \tag{2}$$

$$R_R = R_{реакц} + \overline{R}_R, \tag{3}$$

причем

$$\overline{C}_R = \frac{2n^2F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D}{2\omega}}, \qquad \overline{R}_R = \frac{1}{2}\frac{RT}{n^2F^2c_0} \sqrt{\frac{2}{D\omega}}, \tag{4}$$

где D — коэффициент диффузии потенциал-определяющей частицы n и C_0 — ее валентность и концентрация, выраженная в молях на см³; F, R и T имеют обычное значение. Поскольку $\overline{R}_R = \frac{1}{\omega \overline{C}_R}$, то из (3) находим для сопротивления реакции разряда и образования ионов ртути $R_{реакц}$:

$$R_{реакц} = R_R - \overline{R}_R = R_R - \frac{1}{\omega \overline{C}_R} \tag{5}$$

Согласно этим формулам, сопротивление электрода (при отсутствии двойного слоя) является величиной, которая, с одной стороны, обусловлена «сопротивлением» электродной реакции, а с другой — сопротивлением, возникающим из-за медленной диффузии $\left(\overline{R}_R - \frac{j}{\omega \overline{C}_R}\right)$, где величины $\overline{R}_R$ и $\overline{C}_R$ можно назвать соответственно «сопротивлением» и «емкостью» диффузии. Этому сложению сопротивлений реакции и диффузии отвечает схема 1 рис. 6. Из формул (2), (3) и (4) видно, что C_R и R_R должны быть линейными функциями $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, при этом прямые для C_R проходят через начало координат, а прямые для R_R должны быть параллельны первым, но сдвинуты относительно них вверх на величину $R_{\text{реакц}}$.

Действительно, из рис. 2 видно, что экспериментальные значения C_R при нанесении их против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ хорошо укладываются на прямые. Значения C_R не зависят, как и следовало ожидать, от концентрации $HClO_4$. Величину $\overline{C}_R$, равную по (2) C_R, можно вычислить независимо по (4). Результаты такого расчета, при котором D для ионов Hg_2^{++} принималось равным (см. Кольтгоф, (5а)) $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $n = 2$, нанесены на рис. 2 в виде пунктирных линий. Расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями C_R, как видно из рисунка, невелико и может объясняться неточностью в определении концентрации и неточностью самых измерений.

Наибольший интерес представляет определение сопротивления реакции по формуле (5). Для этого величины R_R, найденные для трех растворов, нанесены точками против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ на рис. 3. Во всех случаях точки в согласии с теорией укладываются на прямые; последние проведены сплошными линиями. Далее, на тот же чертеж по значениям $C_R = \overline{C}_R$, взятым из рис. 2, нанесены значения $\frac{1}{\omega \overline{C}_R}$ и получившиеся точки соединены пунктирными линиями. Расстояние по вертикали между сплошными и пунктирными прямыми, относящимися к одному и тому же раствору, должно по (5) равняться $R_{\text{реакц}}$. Из рисунка видно, что для $0{,}001N$ и $0{,}003N$ $Hg_2(NO_3)_2$ расстояние между этими прямыми не превышает $0{,}03\Omega \cdot см^2$. Однако пунктирные и сплошные прямые не идут параллельно друг другу, как того требует теория.

3. Ртутный электрод с адсорбированным слоем хлора

Измерения производились в растворах $2N\ HClO_4 + 0{,}1N\ NaCl$, $2N\ HClO_4 + 0{,}01N\ NaCl$ и $2N\ HClO_4 + 0{,}005N\ NaCl$ в интервале потенциалов от $-0{,}8$ V до 0 против каломельного электрода, приготовленного в том же растворе, и в интервале частот от 200 до 15 тыс. герц.

В табл. 2 приведены опытные данные, полученные при нулевом потенциале. В $0{,}1N\ NaCl + 2N\ HClO_4$ дисперсия емкости с частотой при всех потенциалах практически не наблюдалась, хотя при нулевом потенциале значения емкости составляли $740\ \mu F / см^2$. Измерения, проведенные при тех же потенциалах в $2N\ HClO_4$ в отсутствие HCl, дали обычную для значения емкости двойного слоя величину 30—40 $\mu F / см^2$. В растворах $0{,}01N\ NaCl + 2N\ HClO_4$ и $0{,}005N\ NaCl + 2N\ HClO_4$ при нулевом потенциале, напротив, наблюдалась сильная дисперсия емкости и сопротивления с частотой. Для анализа экспериментальных данных величины из табл. 2 пересчитывались по методу, упомянутому

Таблица 2

Емкость $C_я$ и сопротивление $R_я$ *, рассчитанные на 1 см² ртутного электрода в растворах: 0,1 N NaCl + 2 N $HClO_4$, 0,01 N NaCl + 2 N $HClO_4$ и 0,005 N NaCl + + 2 N $HClO_4$ при потенциалах каломельного электрода

Hz	0,1 N NaCl + 2 N $HClO_4$		0,01 N NaCl + 2 N $HClO_4$		0,005 N NaCl + 2 N $HClO_4$	
	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²
200	740	0,14	635	~0,2	365	0,62
500	740	0,11	585	0,18	330	0,33
1 000	740	0,11	510	0,15	298	0,20
2 000	740	0,11	454	0,13	258	0,18
4 000	740	0,11	375	0,12	225	0,14
6 000	740	0,11	356	0,11	211	0,12
8 000	740	0,11	318	0,1	186	0,12
12 000	740	0,11	294	0,1	171	0,12

Сопротивление раствора 0,08 ом·см².

* См. примечание к табл. 1

выше, на величины C_R и R_R. Для последних в этом случае должны наблюдаться соотношение (3) и соотношение

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{адс}} + \frac{1}{\overline{C}_R} \ldots, \tag{6}$$

где $R_{реакц}$ — «сопротивление» реакции образования адсорбированного слоя хлора и $C_{адс}$ — равновесная емкость этого слоя, т. е. величина $nF\frac{\partial \Gamma_{Cl}}{\partial \varphi}$, где Γ_{Cl} — адсорбированное количество и n — валентность [1]. Физический смысл (3) и (6) в этом случае легко уяснить по отвечающей им электрической схеме 2 рис. 6, которая является последовательным соединением сопротивлений реакции, диффузии и реактивного сопротивления, обусловленного емкостью адсорбированного слоя. Согласно (3) и (6), при откладывании $\frac{1}{C_R}$ против $\sqrt{\omega}$ и R_R против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ должны получиться прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезки, равные соответственно $\frac{1}{C_{адс}}$ и $R_{реакц}$. На рис. 4 нанесены значения $\frac{1}{C_R}$ против $\sqrt{\omega}$ для растворов 0,1N NaCl + 2N $HClO_5$ (кривая *3*), 0,01N NaCl + 2N $HClO_4$ (кривая *2*) и 0,005N NaCl + 2N $HClO_4$ (кривая *1*). При этом, в согласии с теорией, точки уложились на прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезки, по величинам которых для равновесной емкости адсорбированного слоя получаются значения 740 μF / см² в растворе 0,1N NaCl', 700 μF / см² в 0,01N NaCl' и 418 μF / см² в 0,005N NaCl'.

Как и следовало ожидать, эти значения весьма близки к значениям емкости электрода, измеренным при низких частотах (см. табл. 2),

когда концентрационная поляризация по иону хлора практически отсутствует. На рис. 5 отложены значения R_R против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ в растворах $0{,}01N\,NaCl + N\,HClO_4$ (кривая *2*) и $0{,}005N\,NaCl + 2N\,HClO_4$ (кривая *1*); при этом получились прямые линии, проходящие через начало координат. Согласно (3) это означает что $R_{реакц} \sim 0$ и, следовательно, R_R равно сопротивлению диффузии $\overline{R}_R$. Последнее можно проверить, вычислив $\overline{C}_R$ из (6) по величине C_R и $C_{адс}$. Из (4) следует, что значения $\frac{1}{\omega \overline{C}_R}$ должны совпадать с $\overline{R}_R$, а в данном случае и с R_R. Это и видно из рис. 5, на котором значения $\frac{1}{\omega \overline{C}_R}$ нанесены кружками.

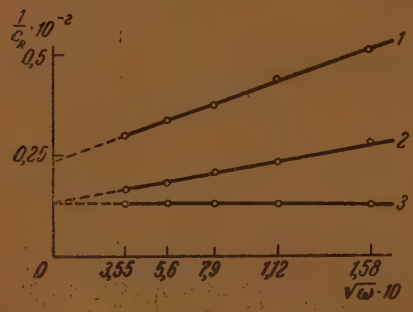


Рис. 4. Экспериментальные значения $\frac{1}{C_R}$ для ртутного электрода в присутствии ионов хлора при потенциале каломельного электрода, как функция $\sqrt{\omega}$.

1 — 0,005 *N* NaCl + 2 *N* $HClO_4$; *2* — 0,01 *N* NaCl; *3* — 0,1 *N* NaCl + *N* $HClO_4$

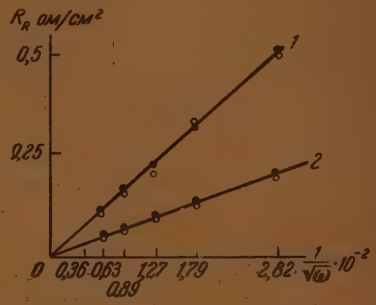


Рис. 5. Значения R_R (светлые кружки) и $\frac{1}{\omega \overline{C}_R}$ (сплошные кружки) для ртутного электрода в присутствии ионов хлора при потенциале каломельного электрода, как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$.

1 — 0,005 *N* NaCl + 2 *N* $HClO_4$; *2* — 0,01 *N* NaCl + 2 *N* $HClO_4$.

Необходимо отметить некоторые особенности вычисления по (4) диффузионных емкости и сопротивления ртутного электрода в растворе, содержащем хлор-ионы. Если исходить из коэффициента диффузии хлор-иона* $D = 2{,}03 \cdot 10^{-5}$ и валентности хлора $n = 1$, то получатся значения $\overline{C}_R$ приблизительно в два раза больше, чем $\overline{C}_R$, вычисленные из опытных данных по уравнению (6). Как уже отмечалось [1], n в (3) иногда может быть меньше валентности иона, образующего адсорбированный слой, вследствие того, что заряд адсорбированных анионов $nF\Gamma_A$, где Γ_A — адсорбция в молях, может превышать положительный заряд ε поверхности металла. Поэтому приближенно $n \sim \frac{\varepsilon}{F\Gamma_A}$. По данным Фрумкина и Иофа [6] для адсорбции хлор-ионов на ртути $n \cong 0{,}6$; подстановка $n = 0{,}6$ в (3) приводит к значениям $\overline{R}_R$ и $\overline{C}_R$, близким к экспериментальным.

4. Ртутный электрод в насыщенном щелочном растворе окиси ртути

Результаты измерений, проведенных в растворах $1{,}5N\,KNO_3 + nN\,KOH$, насыщенных HgO, где $n = 0$; 1; 0,1; 0,01, приведены

* См. Кольтгоф [5а], стр. 57.

в табл. 3. Ртутный электрод находится в этих условиях в равновесии с растворенной окисью ртути, вместе с тем на его поверхности, очевидно, имеется адсорбированный слой кислорода. Следовательно, переменный ток переносится здесь через границу электрод/раствор тремя путями, которым соответствуют следующие процессы: 1) заряжение двойного слоя, 2) образование и распад адсорбированного слоя кислорода, 3) образование и восстановление окиси ртути. Соединив параллельно сопротивления, обусловленные каждым из этих процессов, мы получим для электрода схему *3* или *4* рис. 6. Здесь $C_{\text{дв. сл}}$ — емкость двойного слоя, $(R_{\text{реакц}})_1$ — сопротивление реакции образования окисного слоя на ртути и $C_{\text{адс}}$ — емкость последнего, $(R_{\text{реакц}})_2$ — скорость образования окиси ртути и $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость для процесса диффузии окиси в раствор. Схема *4* отличается от *3* другим изображением сопротивления диффузии с помощью величин $\bar{C}_{\text{п}} = \frac{1}{2}\bar{C}_R$, $\bar{R}_{\text{п}} = 2\bar{R}_R$ (см. [1]), более удобных для уяснения по-

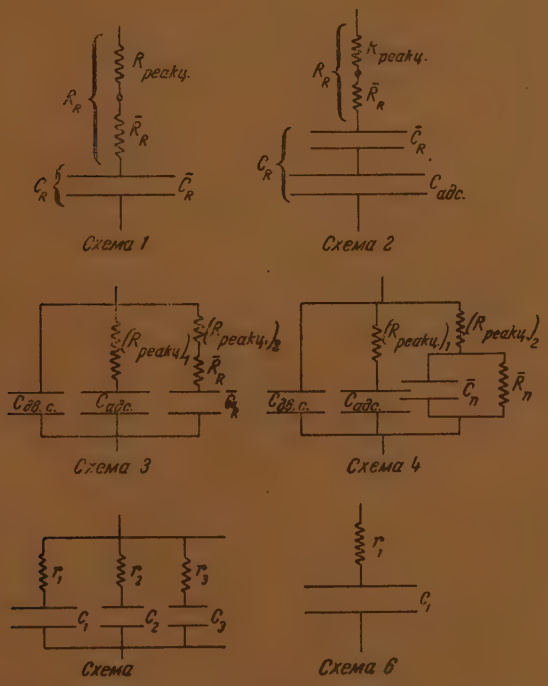


Рис. 6. Электрические схемы для различных электродов:

1. Электрод в растворе своих ионов; проводимость двойного слоя не учитывается. $R_{\text{реакц}}$ — сопротивление реакции образования и разряда ионов ртути; $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость диффузии ионов ртути. *2*. Электрод с адсорбированным слоем хлор-ионов; проводимость двойного слоя не учитывается. $R_{\text{реакц}}$ — сопротивление реакции образования слоя хлора; $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость диффузии иона хлора; $C_{\text{адс}}$ — емкость адсорбированного слоя хлора. *3*, *4*. Электрод с адсорбированным слоем кислорода в щелочном растворе 1,5 N KNO_3, насыщенном окисью ртути; проводимость двойного слоя учитывается. $C_{\text{дв.сл.}}$ — емкость двойного слоя; $C_{\text{адс}}$ — емкость адсорбированного слоя кислорода; $(R_{\text{реакц}})_1$ — сопротивление реакции образования адсорбированного слоя кислорода; $(R_{\text{реакц}})_2$ — сопротивление реакции образования окиси ртути: $\bar{C}_R$, $\bar{R}_R$, $\bar{C}_{\text{п}}$ и $\bar{R}_{\text{п}}$ — емкости и сопротивления для процесса диффузии окиси. *5*. Электрод, обладающий только емкостной проводимостью при наличии экранированных участков на его поверхности. *6*. Неэкранированная часть поверхности электрода из схемы *3*

следующих рассуждений. Емкость $\overline{\overline{C}}_п$ и проводимость $\overline{\overline{\Pi}}_п$*, отвечающие реактивному и активному слагаемым проводимости схемы *4*, являются арифметической суммой соответственно трех емкостей и трех проводимостей, обусловленных каждой из ее трех ветвей. Анализ поведения такой сложной схемы в переменном токе упрощается, если

$$(R_{реакц})_1 = 0, \quad (R_{реакц})_2 = 0. \tag{7}$$

Тогда, как легко видеть,

$$\overline{\overline{C}}_п = C_{дв.сл} + C_{адс} + (\overline{C}_п), \quad \overline{\overline{\Pi}}_п = \overline{\Pi}_п \tag{8}$$

где $(\overline{C}_п) = \frac{1}{2}\overline{C}_R$; $\overline{\overline{\Pi}}_п = \frac{1}{2\overline{R}_R}$, а $\overline{C}_R$ и $\overline{R}_R$ определяются из (4). Следовательно, в этом случае величина $\overline{\overline{C}}_п$ является линейной функцией $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ и прямая отсекает на оси емкости отрезок $C_{дв.сл} + C_{адс}$; величина же $\overline{\overline{R}}_п = \frac{1}{\overline{\overline{\Pi}}_п}$ также является линейной функцией $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, но обращается в нуль вместе с $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$. Если (7) не выполнено, то $\overline{\overline{C}}_п$ и $\overline{\overline{R}}_п$ меняются с $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ не по линейному закону, причем $\overline{\overline{R}}_п$ стремится к пределу при $\frac{1}{\sqrt{\omega}} \to 0$, равному $\frac{1}{(\Pi_{реакц})_1 + (\Pi_{реакц})_2}$. Значения $\overline{\overline{C}}_п$ и $\overline{\overline{R}}_п$ были вычислены по данным табл. *3*** и нанесены кружками против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ на рис. 7 и 8.

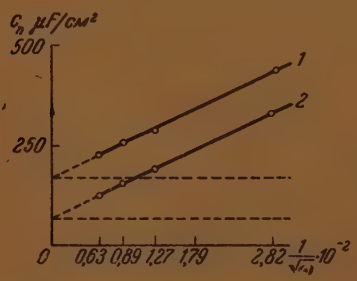


Рис. 7. Величины $\overline{\overline{C}}_п$ как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ для ртутного электрода в щелочном растворе 1,5 *N* KNO_3, насыщенном окисью ртути: *1* — 1,5 *N* KNO_3 + 1 *N* KOH; *2* — 1,5*N* KNO_3 + 0,01 *N* KOH

Как видно, точки укладываются на прямые линии, при этом линии для $\overline{\overline{R}}_п$ проходят через начало. Это говорит о выполнении условий (7) и применимости в этом случае (8). Таким образом, отрезки,

* $\overline{\overline{C}}_п$ и $\overline{\overline{\Pi}}_п = \frac{1}{\overline{\overline{R}}_п}$ — емкость и проводимость, параллельное соединение которых дает схему, обладающую проводимостью электрода, с учетом двойного слоя [1].

** Для этого из сопротивления ячейки векторно вычиталось сопротивление раствора и оставшееся сопротивление пересчитывалось на проводимость. Активное и реактивное слагаемые последнего дают соответственно $\overline{\overline{\Pi}}_п = \frac{1}{\overline{\overline{R}}_п}$ и $\overline{\overline{C}}_п$.

Таблица 3

Емкость $C_я$ и сопротивление $R_я$ *, рассчитанные на 1 см² ртутного электрода в растворах 1,5 N KNO_3, насыщенных окисью ртути с концентрацией щелочи 1 N, 0,1 N, 0,01 N KOH при равновесных потенциалах

Hz	1 NKOH+1,5 NKNO₃, нас. HgO		0,1 N KOH + 1,5 N KNO₃, нас. HgO		0,01 N KOH + 1,5 N KNO₃, нас. HgO		1,5 N KNO₃, нас. HgO	
	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²	$C_я$ μF/см²	$R_я$ ом·см²
200	620	0,96	650	1,07	560	1,45	75	0,73
500	460	0,48	420	0,75	365	0,88	73,5	0,46
1 000	354	0,36	326	0,5	277	0,66	73	0,4
2 000	300	0,27	280	0,39	218	0,51	72,5	0,38
4 000	270	0,22	235	0,32	177	0,42	72	0,38
6 000	250	0,19	210	0,3	160	0,38	71	0,38
8 000	230	0,19	200	0,28	150	0,35	70	0,38
12 000	208	0,19	187	0,28	136	0,33	69	0,38
	Сопротивление раствора 0,16 ом·см²		Сопротивление раствора 0,27 ом·см²		Сопротивление раствора 0,28 ом·см²		Сопротивление раствора 0,35 ом·см²	

* См. примечание к табл. 1.

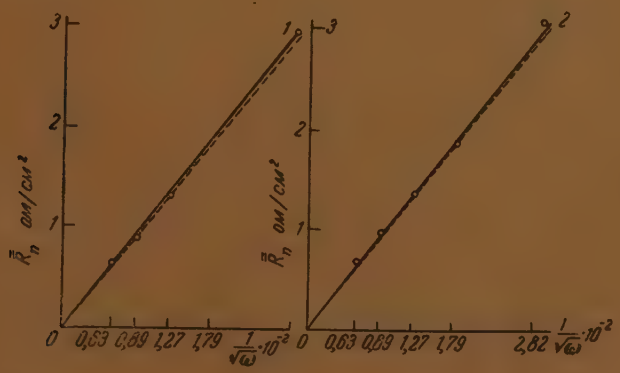


Рис. 8. Величины $\bar{\bar{R}}_п$ (круги) как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ для ртутного электрода в щелочном растворе KNO_3, насыщенном окисью ртути. *1* — 1,5 N KNO_3 + 1 N KOH; *2* — 1,5 N KNO_3 + 0,01 N KOH; пунктир дает значения $\frac{1}{\omega \bar{C}_п}$, вычисленные по данным рис. 7; сплошные линии дают $\bar{R}_п$, вычисленные теоретически

отсекаемые на оси емкости прямыми *1* и *2* рис. 7, дают сумму $C_{дв.\ сл.} + C_{адс}$, которая для 1N KOH оказывается равной 175 μF/см² и для 0,01 N KOH 70 μF/см². Величины же $\bar{\bar{R}}_п = \bar{R}_п = \frac{1}{\bar{\Pi}_п}$.

С помощью (8) легко определить из экспериментальных данных для $\bar{\bar{C}}_п$ величину $\bar{C}_п$, т. е. емкость, обусловленную диффузией окиси ртути. Величину эту удобно находить графически, проведя из точки

пересечения линий *1* и *2* с осью емкости прямые, параллельные оси $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, как это сделано на рис. 7 (пунктирные линии). Восставив перпендикуляр к оси $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ в какой-либо ее точке, мы найдем $\overline{C}_п$ для данной частоты как расстояние между точками его пересечения с прямой *1* или *2* и соответствующей параллельной прямой. Как видно из рис. 7, значения $\overline{C}_п$ одинаковы для растворов 1 *N* и 0,01 *N* KOH, как этого и следовало ожидать, поскольку величины эти зависят только от концентрации и коэффициента диффузии окиси ртути, и, следовательно, мало зависят от концентрации щелочи *. С другой стороны, величина $C_{адс}$ должна зависеть от концентрации щелочи и уменьшаться с последней, как это и наблюдается на рис. 7. Для величин $\overline{C}_п$ и $\overline{R}_п$, определяемых процессом диффузии окиси ртути, должно соблюдаться равенство $\overline{R}_п = \frac{1}{\omega \overline{C}_п}$. Действительно, экспериментальные значения $\overline{\overline{R}}_п$ на рис. 8 хорошо укладываются на прямые $\frac{1}{\omega \overline{C}_п}$, вычисленные по величинам $\overline{C}_п$ с помощью рис. 7, как это и должно быть, если $\overline{\overline{R}}_п = \overline{R}_п$. Величины $\overline{C}_п = \frac{1}{2}\overline{C}_R$ и $\overline{R}_п = 2\ R_R$ могут быть, кроме того, вычислены независимо по (4). Не найдя в литературе данных для коэффициента диффузии *D* и растворимости HgO в применявшихся нами щелочных растворах KNO_3, мы определили эти величины экспериментально по предельному току, идущему через капельный ртутный электрод, поляризуемый катодно в наших растворах. Из теории полярографии известно, что сила i_d этого тока в μA равна

$$i_d = 605 n D^{1/2} c m^{2/3} t^{1/6},$$

где *D* — коэффициент диффузии в см^{2}сек$^{-1}$, *c* — концентрация окиси ртути в $\frac{\text{миллимолях}}{\text{литр}}$, *m* — скорость вытекания ртути в миллиграммах сек.$^{-1}$, *t* — время образования капли в секундах, *n* — валентность диффундирующих ионов. Отсюда $D^{1/2}cn = \frac{i_d}{605 m^{2/3} t^{1/6}}$. Значения этой величины, найденные путем измерения i_d для различных растворов, применявшихся нами, приведены в табл. 4. Зная $D^{1/2}cn$ можно по (4) найти $\overline{R}_R$ и $\overline{R}_п = 2\ \overline{R}_R$. Прямые $\overline{R}_п - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$, вычисленные для растворов 1 и 3 табл. 4, нанесены сплошными линиями на рис. 8. Экспериментальные точки для $\overline{R}_п$ хорошо укладываются на эти прямые.

Обсуждение результатов

Здесь мы хотим главным образом оценить точность определения $R_{реакц}$ по измерению емкости и сопротивления в переменном токе.

* Однако при достаточно малых концентрациях последней скорость образования окиси будет лимитироваться скоростью диффузии гидроксила, и величины $\overline{C}_п$ должны будут уменьшаться, как это видно из данных табл. 3 для раствора 1,5 *N* KNO_3; действительно, в последнем изменение емкости электрода с частотой, зависящее от наличия диффузионного слагаемого в общей емкости, становится очень незначительным по сравнению с величиной изменения емкости в растворах, содержащих 1 *N* и 0,01 *N* KOH.

Таблица 4

№ п/п.	Раствор	$D^{1/2}_{сп}$
1	1,5 N KNO_3 + 1 N KOH	$1,68 \cdot 10^{-3}$
2	1,5 N KNO_3 + 0,1 N KOH	$1,76 \cdot 10^{-3}$
3	1,5 N KNO_3 + 0,01 N KOH	$1,78 \cdot 10^{-3}$

При выводе формул поляризации в переменном токе предполагалось, что сопротивление раствора, отнесенное к 1 см² поверхности электрода, является одинаковой величиной для всех точек его поверхности. На неправильность этого допущения в случае электрода в форме капли указал Грэм [5], обнаруживший влияние частичной экранировки поверхности капли стенками капилляра на распределение поляризующего тока. Последнее должно приводить к тому, что в измеряемом сопротивлении ячейки появятся слагаемые, обусловленные экранировкой и не имеющие отношения к электрохимическим и диффузионным процессам. Физическую природу этого эффекта можно уяснить, рассматривая схему 5 рис. 6, где большой конденсатор C_1 означает основную часть поверхности электрода, по которой имеется равномерное распределение тока, попадающего к C_1 через сопротивление раствора r_1. Буквами C_2, C_3 . . . обозначены емкости экранированных участков поверхности, значительно меньшие чем C_1, к которым ток попадает через сопротивления r_2, r_3 . . . , значительно большие чем r_1. Легко убедиться, что при частоте $\omega \to 0$ емкость такой схемы * стремится к $C_1 + C_2 + C_3 \ldots$, сопротивление же растет и стремится к величине, которая может значительно превысить r_1. При $\omega \to \infty$ емкость ее стремится к C_1, сопротивление же — к величине, близкой к r_1.

Действительно, такие явления можно обнаружить по нашим измерениям. Для этого рассмотрим ход экспериментальных значений $R_я$ и $C_я$ с частотой в растворах 2 N $HClO_4$ в отсутствие ионов ртути, приведенный на рис. 9 при различных потенциалах. Измеряемые емкость и сопротивление, как видно из рисунка, мало меняются при изменении частоты от 4000 до 12000 Hz и, следовательно, ячейку при этих частотах можно заменить схемой *6* рис. 6, элементы которой можно идентифицировать с величинами r_1 и C_1 схемы *5*. При снижении частоты, начиная с 4000 Hz, увеличивается измеряемое сопротивление при почти постоянной емкости. Из рис. 9 видно, что в интервале потенциалов от 0,1 до 0,8 V этот ход сопротивления с частотой почти не зависит от потенциала. С другой стороны, из рис. 10 видно, что ход этот уменьшается с ростом сопротивления раствора, а также и с увеличением емкости электрода. Эти факты указывают, что зависимость сопротивления $R_я$ от частоты, обнаруживаемая при низких частотах в этих случаях, не обусловлена наличием каких-либо медленных электродных процессов и поэтому для ее объяснения естественно привлечь схему *5* рис. 6. Вычитая из общей проводимости ячейки $\left(\dfrac{1}{R_я + \dfrac{j}{\omega C_я}}\right)$, проводимость схемы *6*, для которой r_1 и C_1 найдены по измерениям при высоких частотах, мы

* Здесь предполагается, что эта схема уравнивается в мостике против последовательно соединенных емкости и сопротивления, величины которых принимаются соответственно за «емкость» и «сопротивление» нашей схемы *3*.

найдем суммарное слагаемое проводимости, обусловленное экранированными участками C_2, C_3... при каждой частоте.

Результаты расчета, приведенные в табл. 5, показывают, что слагаемое, вносимое экранированными участками, оказывается активным и составляет в среднем около 3% от проводимости неэкранированной части электрода, причем абсолютная величина его несколько возрастает с проводимостью электрода.

На основе этих данных можно составить представление о природе экранированных участков, влияющих на измеряемое сопротивление

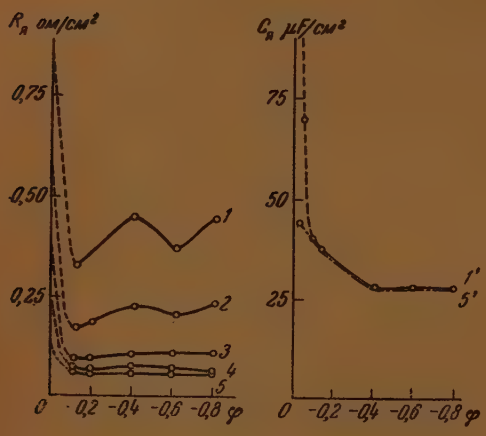


Рис. 9

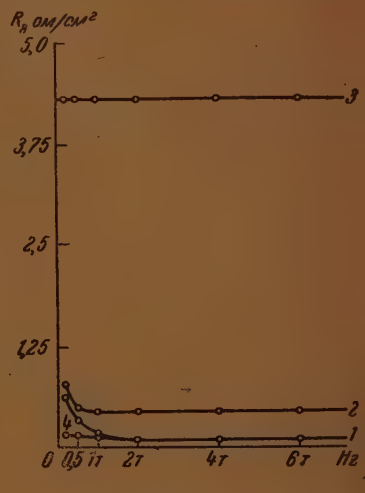


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость $R_я$ и $C_я$ для ртутного электрода в 2 N $HClO_4$ от потенциала и частоты тока. Потенциалы измерены против ртутного электрода в растворе 0,005 N $Hg_2(NO_3)_2$; кривая *1* для $R_я$ снята при частоте 500 Hz; *2* — 1000 Hz; *3* — 2000 Hz; *4* — 4000 Hz, *5* — 12 000 Hz. Кривая *1'* для $C_я$ снята при частоте 500Hz, *5'* — 12 000 Hz.

Рис. 10. Зависимость активного компонента сопротивления $R_я$ в $HClO_4$ различной концентрации при потенциале 0,4 V, от частоты тока; *1* — 2 N $HClO_4$ — сопротивление раствора 0,08 ом·см²; *2* — 0,2 N $HClO_4$ — сопротивление раствора 0,46 ом. см; *3* — 0,02 N $HClO_4$ — сопротивление раствора 4,3 ом·см²; *4* — 0,1 N NaCl + 2 N $HClO_4$ — сопротивление раствора 0,08 ом. см² *

в случае ртутной капли. Повидимому, вследствие смачивания стенок капилляра раствором часть поверхности ртути внутри капилляра может работать как электрод. Даже при проникании раствора на 0,3—0,5 мм вверх по капилляру, имеющему диаметр 0,08 мм, поверхность экранированных участков составит только 5% от поверхности капли и этим объясняется малое влияние этих участков на измеряемую емкость электрода даже при низких частотах. С другой стороны, сопротивление тонкого слоя раствора, втянутого между стеклом и ртутью, будет велико по сравнению с сопротивлением свободного раствора, омывающего каплю, чем объясняется значительное влияние экранированных участков на измеряемое сопротивление ячейки именно при низких частотах. Для уяснения обнаруженной нами зависимости слагаемого, возникающего от экранированных участков, от общей проводи-

* Емкость электрода 740 μF/см².

Таблица 5

Зависимость слагаемого проводимости, обусловленного экранированными участками, от общей проводимости для ртутного электрода в растворе 2 N $HClO_4$ при потенциале 0,6 V и в растворе 0,1 N NaCl + 2 N $HClO_4$ при разных потенциалах

Раствор	Потенциал в V	Емкость электрода μ/Fсм²	Частота Hz	Проводимость электрода ωC в Ʊ	Слагаемое проводимости от экранировв. участков в Ʊ	Процентное отношение слагаемого проводимости от экранировани. участков к общей проводимости ωC
2 N $HClO_4$	0,4	26	200	$3,3\cdot10^{-2}$	$7,6\cdot10^{-4}$	2,3
	0,4	26	500	$8,2\cdot10^{-2}$	$10,7\cdot10^{-4}$	1,3
	0,4	26	1000	$16\cdot10^{-2}$	$5,6\cdot10^{-4}$	0,3
2 N $HClO_4$ + 0,1 N NaCl	0,01	580	200	$73\cdot10^{-2}$	$25\cdot10^{-3}$	3,4
	0,02	454	200	$57\cdot10^{-2}$	$28\cdot10^{-3}$	4,9
	0,03	212	200	$27\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-3}$	2,2
	0,045	162	200	$20\cdot10^{-2}$	$2,9\cdot10^{-3}$	1,4

мости электрода*, учтем, что, при малых проводимостях $\frac{1}{\omega C_2}$, $\frac{1}{\omega C_3}$ . . ., участки, лежащие ближе к входу в капилляр, будут вести себя как чистая емкость, поскольку, например, $r_2 \ll \frac{1}{\omega C_2}$. При продвижении в глубь капилляра величины сопротивлений растут и, например, r_3 может стать больше $\frac{1}{\omega C_3}$ . . . Эти отдаленные участки внесут активное слагаемое в проводимость ячейки, величина которого будет определяться расстоянием между ними и входом в капилляр. Чем выше проводимость электрода, тем ближе к входу расположатся участки, дающие активное слагаемое проводимости, и тем оно окажется выше.

Увеличение удельного сопротивления раствора должно выключать экранированные участки, т. е. уменьшать эффект. Все это и наблюдается на опыте.

Как видно из табл. 5, при работе с ртутной каплей можно приближенно учесть слагаемое проводимости, возникающее от экранированных участков, отнимая векторно от общей проводимости электрода активную проводимость, составляющую в среднем 3% от первой. Этой поправкой мы пренебрегали при построении кривых рис. 2, 3, 4 и 5, 6, 7 и 8 по величинам $C_я$ и $R_я$ из табл. 1, 2 и 3, принимая, что последние целиком обусловлены неэкранированной поверхностью электрода. Введя такую поправку, мы получали некоторое уменьшение разности между величинами $R_я$ и $\frac{1}{\omega C_R}$, т. е. уменьшение $R_{реакц}$; при этом ошибка, вносимая в величину находимой по (5) $R_{реакц}$, из-за наличия экранированных участков может составить в этих опытах около 3% от величины R_R, что дает, например, для кривых *1* рис. 2 0,03 Ω·см². С другой стороны, и точность измерения сопротивления не превышает здесь 0,03 Ω·см². Поскольку сама $R_{реакц}$, находимая по данным рис. 3 и 5, близка к 0,03 Ω·см², то последнюю величину нужно рассматривать как нижний предел для величины сопротивления соответствующих реакций, и, следовательно, скорость их при равновесных потенциалах в растворах с концентрацией этих ионов

* Равной здесь ωC, где C берется из 3 столбца табл. 5.

10^{-3} N, выраженная в электрических единицах, должна быть больше чем $\frac{RT}{nF}\frac{1}{0{,}03\,\Omega}$, что составляет 0,4 А/см² для разряда ионов ртути, и 0,8А для адсорбции хлора. Те же значения можно принять и для нижних пределов скорости электрохимической адсорбции кислорода и образования окиси ртути. Скорости эти, таким образом, лежат на пределе точности измерений по этому методу. Точность метода в случае электрода в форме капли можно, вероятно, повысить, устранив экранированные участки, например, применяя капилляр из материала, не смачиваемого раствором. Обращает внимание тот факт, что скорость адсорбции хлора и кислорода на ртути оказывается, согласно этим измерениям, значительно выше, чем скорость адсорбции этих веществ на платине [3]. Это различие, как указал авторам А. Н. Фрумкин, можно истолковать, учтя, что адсорбция галоида и кислорода на поверхностном атоме металла должна ослаблять его связь с соседями [7]. Поэтому скорость адсорбции должна падать с увеличением прочности решетки металла.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к этой работе и ценные советы.

Выводы

1. Измерены емкость и сопротивление ртутного электрода, имевшего форму капли при частотах от 200 до 12000 Hz, при равновесном потенциале в растворе 2 N $HClO_4$, содержавшем 0,01 N, 0,003 N, 0,001 N и 0,0005 N $Hg_2(NO_3)_2$ и в растворах 0,2 N и 0,02 N $HClO_4$, содержавших 0,001 N $Hg_2(NO_3)_2$. Те же измерения произведены в 2N $HClO_4$, содержавшей 0,1 N, 0,01 N и 0,005 N NaCl при потенциалах от 0 до 1 V против каломельного электрода в том же растворе, и в 1,5 N KNO_3, насыщенном HgO, содержавшем 1 N, 0,1 N и 0,01 N KOH.

2. По найденным данным были вычислены «сопротивление» и «емкость» диффузии и «сопротивление» реакции для изученных случаев, т. е. для реакции разряда ионов ртути, анодного растворения ртути с образованием окиси и для образования адсорбированных слоев хлора и кислорода на ртути. Диффузионные сопротивления были вычислены независимо по коэффициенту диффузии, концентрации и валентности реагирующих частиц. Экспериментальные и теоретические значения диффузионных сопротивлений совпали между собой в пределах точности измерений, что свидетельствуют о правильности применяемых формул для поляризации в переменном токе.

3. Сопротивления реакций оказались для всех изученных случаев близкими к величине погрешности при измерении сопротивлений, составлявшей в этих опытах 0,03 Ω·см². Это дает для нижнего предела скорости этих реакций величину 0,4—0,8 А/см².

4. Рассмотрено влияние неравномерности распределения поляризующего тока на результаты измерений и ориентировочно оценены ошибки, вносимые в экспериментальные данные этим фактором.

5. Значительно большая скорость адсорбции хлора и кислорода на ртути, найденная здесь, по сравнению со скоростью их адсорбции на Pt была истолкована при допущении, что адсорбция сопровождается ослаблением связи атома металла, на котором адсорбируется хлор или кислород, с металлической решеткой. При этом скорость адсорбции должна уменьшаться с прочностью решетки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Эршлер, Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. Журн. физ. хим. **22**, 683, 1948.
2. F. Krüger, Zschr. f. phys. Chem., **45**, 1, 1903.
3. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим., **14**, 886, 1940.
4. Фрумкин, Долин, Эршлер, Журн. физ. хим., **14**, 916, 1940.
5. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2, 301, 1946.
5а. Кольтгоф, Полярография, стр 252.
6. Фрумкин, Иофа, Журн. физ. хим., **18**, 931, 1939.
7. Эршлер, Журн. физ. хим., **18**, 134, 1944.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ. III.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ НА ЗАКИСИ НИКЕЛЯ

С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская

За 12 лет, протекших со времени наших первых публикаций по теории пересыщения, эта концепция, приписывающая существенную роль в процессе приготовления активных контактов избыточной свободной энергии генетического процесса [1, 2], получила ряд подтверждений в экспериментальных работах советских исследователей.

Маслянский и Шнеерсон добились значительного увеличения каталитической активности двуокиси молибдена, проводя восстановление исходной трехокиси при увеличенной скорости дутья водорода [3]. Сходные результаты для железных катализаторов аммиачного синтеза были получены Лачиновым [4]. В обоих случаях повышение скорости дутья увеличивает отношение $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ в зоне приготовления соответствующего катализатора и тем самым увеличивает и избыточную свободную энергию (пересыщение) генетической реакции в соответствии с уравнением:

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} - RT \ln K,$$

где K — константа равновесия восстановления окисла водородом, равная отношению равновесных парциальных давлений водорода и водяного пара

$$K = \frac{P_{H_2 \sim}}{P_{H_2O \sim}}.$$

Как у Лачинова, так и у Маслянского и Шнеерсона рост активности под влиянием увеличения скорости дутья не был неограниченным, а асимптотически стремился к некоторому постоянному пределу.

Вследствие отсутствия развернутого анализа гидромеханических и кинетических условий процесса приготовления осталось неясным, является ли наличие предела отражением реальной тенденции к ослаблению роли ΔF с ростом последней или в условиях эксперимента дальнейшее увеличение скорости дутья из-за особенностей материального транспорта практически перестало сказываться на составе газовой фазы на границе между окислом и готовым катализатором, на которой локализована генетическая реакция [5].

Работы нашей лаборатории с никелевым и формиатными катализаторами гидрирования жиров [6,7] подтвердили два других вывода теории пересыщения: 1) благотворное влияние повышения температуры генезиса при эндотермичности процесса приготовления и 2) возможность повышения активности за счет увеличения отклонений от стехиометрического состава газовой смеси при постоянном давлении [8]. Это

привело к улучшенному режиму приготовления катализаторов, к которому позже чисто эмпирически пришли американцы [9].

В ряде работ сектора катализа ВНИИК Эттинбургу и его сотрудникам удалось подтвердить еще одно положение теории пересыщения — возможность при двух и многостадийных методах приготовления накоплять пересыщение конечной фазы и вызванное этим повышение активности путем проведения при максимальных пересыщениях последовательных топохимических стадий кинетического процесса. Идя таким путем, Эттинбург значительно повысил конечную активность карбонатоксидного никеля, приблизив ее к активности формиатного контакта [10].

Война прервала работы по теории приготовления катализаторов, но вскоре после ее окончания появился ряд дальнейших исследований, подтверждающих справедливость основных положений нашей теории. М. С. Беленький, отправляясь от этой теории, добился ценных результатов по улучшению низкотемпературных оксидных контактов, проводя генетическую реакцию в растворах при максимальных концентрациях исходных веществ [11]. В большом и обстоятельном исследовании, посвященном синтиновым катализаторам, Каржавин, умело используя выводы теории пересыщения, в том числе такие парадоксальные, как выгодность в определенных случаях приготовления контактов при высоких температурах, добился хороших результатов по улучшению никелевых синтиновых катализаторов, а также по усовершенствованию аппаратуры, применяемой для их приготовления [12]. В целом эти данные значительно расширяют опытную базу теории и не оставляют сомнений в правильности основного положения теории пересыщения о существенной роли избыточной свободной энергии процесса приготовления в получении активных катализаторов *. Однако ни в одной из этих работ нет достаточно детального анализа физико-химических условий процесса и во всех них отсутствуют развернутые кинетические и адсорбционные характеристики контактов, полученные при разных пересыщениях. В силу этого обстоятельства остается неясным, на какие свойства поверхности (абсолютная величина доступной поверхности, распределение участков по энергиям активации, скорость активированной адсорбции и др.) непосредственно влияет пересыщение. Неясна полнота использования пересыщения и размер препятствий, создаваемых для использования пересыщения затруднениями в выравнивании концентраций и т. д. [13—14]. В упомянутых работах, преследовавших конкретные технические задачи, было бы бесполезно искать ответа на эти вопросы, так же как и указаний на характер влияния пересыщения на соотношения между стадиями и параллельными направлениями сложных реакций.

При таком состоянии опытных данных нужны более углубленные исследования, посвященные влиянию пересыщения генетической реакции на свойства контактов. До войны такие исследования велись в нашей лаборатории с активными оксидными и металлическими контактами [16]. Война помешала их завершению и опубликованию. С тех пор наши представления о кинетике контактных и адсорбционных процессов и о методе их теоретической трактовки существенно усовершенствовались и выявились дополнительные требования к опытным данным, используемым для развернутой характеристики активных поверхностей

---

* Следует предостеречь от попыток рассматривать пересыщение реакции как единственный фактор, влияющий на активность. Наряду с пересыщением действуют и другие важные факторы, которые в определенных условиях могут приобретать решающее значение.

[17]. В связи с этим значительная часть более ранних количественных данных устарела и требует воспроизведения в улучшенных условиях, и только материал, содержащий новые качественные закономерности, сохраняет свою ценность. Как нам кажется, этому условию удовлетворяют результаты, полученные при исследовании каталитических низкотемпературных реакций на закиси никеля, и по этой причине они заслуживают опубликования, несмотря на наличие указанных недостатков, только частично устраненных в 1943—1944 гг.

1. Методика работы

Закись никеля приготовлялась пиролитическим разложением карбоната никеля в условиях, указанных в предыдущих публикациях по этому контакту [18]. Величина избыточной энергии генетического процесса регулировалась подбором соответствующего парциального давления углекислого газа и температуры. Чем выше температура и чем ниже парциальное давление углекислого газа, тем дальше система от равновесия и тем выше ее свободная энергия.

Кинетика разложения карбоната никеля имеет типичный топохимический характер [18] и, в полном согласии с топохимическими выводами теории пересыщения, весьма чувствительна к величине пересыщения генетической реакции, которая определяется в первую очередь величиной отношения парциального давления углекислого газа к его равновесному парциальному давлению. Последнее резко растет с температурой разложения [19].

Поскольку основной метод регулирования пересыщения генетической реакции сводился к вариациям величины давления углекислого газа, постоянство которого поддерживалось криостатически, возник ряд осложнений, связанных с отравляющим действием углекислого газа и с влиянием изменения чистоты газа на активность и с изменением чистоты газа при вариациях температуры. Эти осложнения удалось устранить, показав с большой вероятностью, что влияние изменения давления углекислоты на активность обусловлено изменением условий генезиса, а не побочными явлениями [20]. Тем самым данные, характеризующие каталитическую и адсорбционную активность препаратов, приготовленных при разных пересыщениях, приобретают принципиальный интерес.

В предыдущей работе этой серии мы показали, что пересыщение генетического процесса практически не влияет на дисперсность окиси, определенную по изотермам молекулярной адсорбции газов [21]. В то же время пересыщение генетического процесса значительно повышает скорость активированной адсорбции окиси углерода, водорода и кислорода. Это дает основание ожидать значительных различий и в каталитической активности закиси никеля по отношению к окислению водорода и окиси углерода, о чем упоминалось в работе, посвященной выработке условий, устраняющих осложняющее влияние отравления [20].

Во время последней стадии приготовления — пиролитического разложения карбоната — препарат находился на весах Мак Бейна-Бэкра и оставался в чашечке при всех последующих кинетических измерениях. Это сделало возможным непрерывный контроль за поглощением продуктов реакции и контактных ядов во время реакции и за их снятием. Кинетика изучалась в статических условиях при низких давлениях, обеспечивающих достаточную скорость диффузии. Исходным соединением служил карбонат, освобожденный от воды прогреванием в атмосфере углекислого газа (см. [18]). Эта обработка приближала состав его по составу к средней безводной соли. Температуры разложения карбоната

в разных опытах лежали в пределах от 200 до 300° С. Парциальное давление углекислоты варьировалось в разных опытах от $3 \cdot 10^{-5}$ мм до 150 мм рт. ст. Установка, применявшаяся в работе, изображена на рис. 1. Основные кинетические измерения проводились при давлениях ниже 2 мм рт. ст., чтобы исключить осложнения, свя-

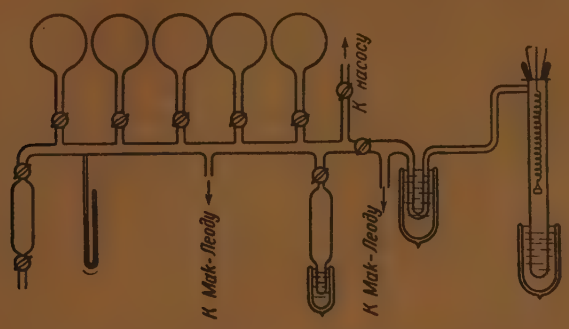


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики контактного окисления

занные с внешней диффузией. Исходя из примерного значения теплоты образования карбоната никеля в 20 ккал, подсчитанной в одной из предыдущих работ [19], нетрудно по приближенной формуле Нернста подсчитать равновесное давление углекислого газа. Как известно, для диссоциации карбонатов эта формула дает удовлетворительные резуль-

Таблица 1

Примерные значения энергии пересыщения (ΔF) при реакции $NiCO_3 = NiO + CO_2$ при разных температурах и разных парциальных давлениях углекислого газа

Температура °С	Равновесное давление углекислого газа в мм рт. ст. (примерные значения)	Давление углекислого газа, поддерживаемое во время разложения, в мм рт. ст.	Сводная энергия процесса, рассчитанная по данным предыдущих столбцов в кал/моль
200	22,0	10	750
		0,1	5 000
		0,01	7 200
		0,003	8 400
250	270	150	500
		10	3 400
		2	5 100
		0,1	8 200
		0,01	10 600
		0,003	12 000
300	1 800	10	5 500
		2	7 400
		0,1	10 700
		0,01	14 000
		0,003	15 400

таты [22]. Некоторую неопределенность вносит только возможное влияние на равновесие избыточной свободной энергии исходной соли (карбоната) и продукта распада (окиси). Добычин показал экспериментально, что эффекты, вызванные такой избыточной энергией, могут быть довольно велики.

Точная оценка поправок, вводимых этим обстоятельством, потребовала бы специальных исследований, поэтому мы ограничимся примерными значениями избыточной свободной энергии, сопоставленными в табл. 1 и рассчитанными для идеальных твердых тел. Можно думать, что ошибка, вызванная игнорированием избыточной энергии исходного карбоната, не превышает ошибки, связанной с оперированием для процесса на внутренней границе раздела значениями P_{CO_2} и ΔF, которые, строго говоря, характеризуют газовый объем.

Из табл. 1 ясно, что избыточная свободная энергия реакции приготовления в разных опытах изменяется от 500 и до 15 400 кал/моль. Для препаратов, полученных при столь широких вариациях пересыщения генетической реакции, надлежало провести сравнение каталитической активности.

2. Кинетика окисления окиси углерода на закиси никеля

Всякая оценка активности контактов в явной или неявной форме базируется на изучении кинетики процесса на данном контакте. В простейших случаях мерой активности может служить константа скорости процесса, в более сложных случаях приходится прибегать к дифференцированным комплексным характеристикам. Поэтому всякому сравнению активностей должно предшествовать изучение кинетики реакции. Такое исследование было проведено для контактов, приготовленных при разных пересыщениях, причем кинетика исследовалась в широком интервале температур.

На рис. 2 даны примеры кинетических кривых, снятых для активных препаратов при температурах 23° С (кривая *1*); 60°С (кривая *2*); 100° С (кривая *3*); 160° С (кривая *4*). Обращает внимание наличие заметной активности при комнатной температуре. Повидимому, наши контакты не уступали лучшим контактам Фрезера [23] и были значительно активнее препаратов Бона и Уиллера [24]. Опыты, проведенные при 0° С и ниже, показали, что препараты закиси, полученные при высоких пересыщениях, являются типичными низкотемпературными контактами. Второй особенностью реакции является сравнительно медленное нарастание процента превращения со временем и систематический спад скорости со временем. Пересчет по простой логарифмической формуле

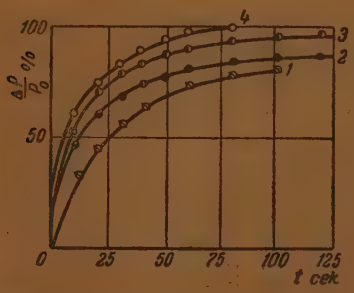


Рис. 2. Реакция $2CO + O_2$ на закиси никеля. *1* — при 23° С; *2* — при 60° С; *3* — при 100° С; *4* — при 160° С.

$$\lg q \sim t$$

не дает удовлетворительного результата. Характер отклонений дает основание подозревать кинетику, типичную для неоднородных поверхностей при самоотравлении продуктами реакции. Это подтверждают опыты по влиянию предварительной обработки поверхности различными

газами и снижение скорости при каждом повторении реакции (при низких температурах), иллюстрируемые рис. 3 и 4.

На рис. 3 обработка небольшим количеством углекислоты препарата средней активности привела к сильному замедлению реакции. Если

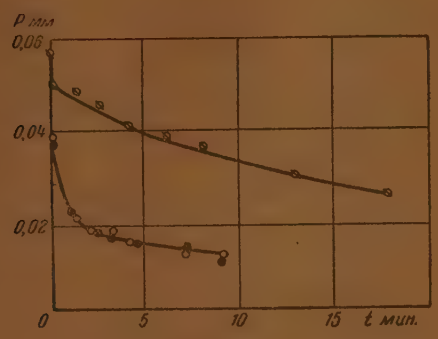


Рис. 3

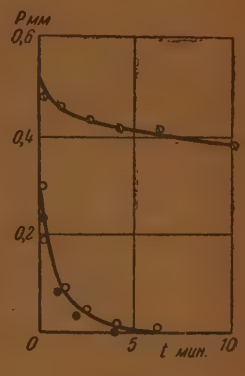


Рис. 4

Рис. 3. Влияние углекислоты и кислорода на активность закиси никеля. ● — реакция $2CO + O_2$ при 28° С на чистой закиси никеля; ○ — реакция на закиси никеля, обработанной кислородом; ⊙ — реакция на закиси никеля, обработанной углекислотой

Рис. 4. ○ — реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ при 23° С на чистом препарате; — ⊘ — та же реакция на препарате, обработанном углекислотой; ● — та же реакция на препарате после удаления углекислоты прогреванием закиси никеля при 200° С в течение 30 мин.

без этой обработки снижение давления вдвое происходило за 1,5 мин., то после посадки углекислоты это же снижение требует почти 20 мин. (отношение 13 : 1). Обработка кислородом не влияет на активность. Такое замедление отнюдь не является пределом. На рис. 4 приведены данные опыта, при котором соотношение двух τ значительно больше. Для исследованного высокоактивного препарата через 6 мин. реакция практически закончена; на том же препарате, обработанном углекислотой, через 6 мин. процесс едва достиг 20%. Эти же 20% на неотравленном препарате достигают за время, не поддающееся измерению в наших условиях: уже при первом отсчете через 10 сек. процесс превращения превышает 30. Отношение двух τ, соответствующих 20% превращения, не менее 40 : 1.

Обращает на себя внимание полная регенерируемость отравления при 200° С, что ясно видно из рис. 4.

Рис. 5 показывает, что такая регенерация имеет место и для препаратов, снизивших свою работу в результате реакции. При повторном проведении процесса на высокоактивном препарате при 23° С (кривые *1, 2, 3*) наблюдается систематическое снижение активности, полностью устраняющееся после промежуточного прогрева до 200° С (кривая *1'*).

При такой способности к полной регенерации естественно ожидать, что при достаточно высокой температуре снижение активности от опыта к опыту прекратится. Кривая *4* рис. 5 показывает, что это действительно так. Уже при 160° С препарат работает неограниченно долго, не снижая своей активности. Подчеркнем, что ни кислород (см. рис. 3), ни окись углерода (рис. 6) не оказывают тормозящего

действия на реакцию. Для кислорода это понятно, учитывая вероятную топографию процесса, который, повидимому, в значительной мере носит характер объемного растворения. Для окиси углерода это до некоторой степени неожиданно, учитывая резкое тормозящее влияние

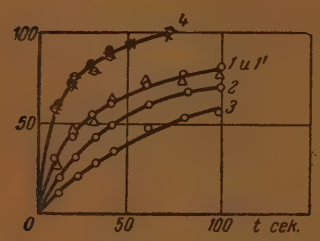


Рис. 5

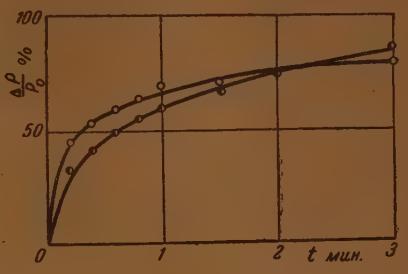


Рис. 6

Рис. 5. Каталитическое окисление CO на NiO, *1*, *2*, *3* — последовательно проводимые реакции на одном и том же препарате при 23° C; *1'* — четвертая реакция на том же препарате после прогревания его до 200° C; *4* — реакция при 160° C (три разных опыта — O, ● и ×)

Рис. 6. Влияние хемосорбции CO на активность закиси при 100° C ◐ — кривая реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ на чистой закиси Ni; ○ — кривая реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ на закиси Ni, адсорбировавшей CO

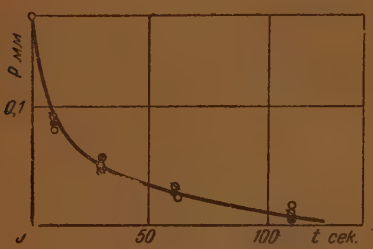


Рис. 7

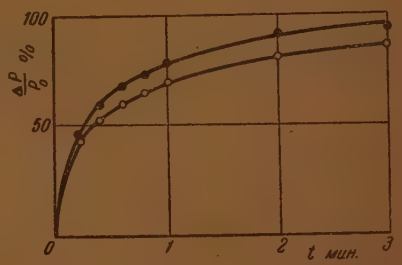


Рис. 8

Рис. 7. Реакция молекулярного кислорода с активированно адсорбированной окисью углерода

Рис. 8. Влияние хемосорбции CO на активность закиси Ni при 160° C; ○ — кривая реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ на чистой закиси Ni; ● — кригая реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ на закиси Ni, адсорбировавшей CO

окиси углерода на ту же реакцию, наблюдаемое для двуокиси марганца, и значительное сходство этих двух контактов в других отношениях. Ключом к пониманию этого различия в поведении могут служить наблюдения по десорбции. Судя по возвращению веса препарата после адсорбции точно к исходному значению веса закиси никеля, адсорбированную окись углерода удается снимать как таковую, в то время как с двуокиси марганца окись углерода снимается только в виде двуокиси. В то же время окись углерода, активированно адсорбированная на закиси никеля, весьма быстро окисляется кислородом в двуокись, как это показано на рис. 7. Таким образом закись никеля отравляется только углекислым газом, а не окисью углерода. Можно думать, что для двуокиси марганца картина сходная, но там обработка окисью углерода автоматически приводит к появлению на поверхности

двуокиси, чего нет для закиси никеля. Более тщательное сравнение показывает, что окись углерода, как таковая, даже оказывает небольшое «активирующее» действие. Это отчасти видно на рис. 6 и несколько лучше на рис. 8. Скорее всего причиной «активирования» является суммирование реакции заранее адсорбированной и свеже поступающей окиси. Как отмечалось в начале работы, в нашем распоряжении были препараты, полученные при самых различных значениях пересыщения, задаваемого парциальным давлением углекислоты в момент приготовления. На рис. 9 для сравнения приведены графики течения процесса при одной и той же температуре на разных препаратах. Из рисунка видно, что по своей активности различные препараты располагаются

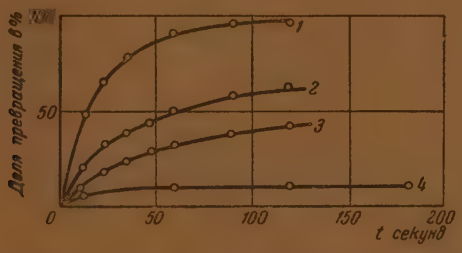


Рис. 9. Реакция окисления CO на препаратах NiO, приготовленных при различных пересыщениях генетической реакции.

1 — $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.	$\Delta F \cong 12000$ ккал/моль
2 — „ 0,1 „ „ „ „	$\Delta F \cong 8200$ „ „
3 — „ 2 ÷ 10 „ „ „	$\Delta F \cong 4500$ „ „
4 — „ 150 „ „ „ „	$\Delta F \cong 500$ „ „

в точном соответствии с величиной пересыщения генетической реакции. Если для препарата, приготовленного при $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. углекислого газа и, соответственно, при свободной энергии в 12 000 кал/моль, 50% окисление наступает через 10—15 сек., то для препарата, приготовленного при свободной энергии в 8000 кал/моль, этот процент окисления требует 60 сек. Для препаратов, полученных при 4000 кал/моль, — 180 сек. и, наконец, с препаратом, готовившимся вблизи равновесия при избыточной свободной энергии меньше 1000 кал/моль, через 180 сек. окисление едва дошло до 8% и для достижения 50% окисления требуется примерно почти полчаса времени. Опыты, приведенные на рис. 9, проводились при комнатной температуре (23° C).

Сходная картина наблюдается и при более высоких температурах. Кинетика на наиболее активных препаратах и на препаратах средней активности не укладывается ни в уравнение первого, ни в уравнение второго порядка, но хорошо следует логарифмическому уравнению $q \sim \lg t$, типичному для кинетики самоотравляющихся процессов на широко неоднородных поверхностях (рис. 10).

Диапазон изменения t невелик, поэтому по этим данным нельзя уточнять вид распределения и делать выбор между равномерно неоднородными и неравномерно неоднородными распределениями. Однако весьма вероятно, что и в этом случае причиной логарифмической кинетики является рост энергии активации по мере вывода из строя отравлением наиболее активных участков. По логарифмическому закону $q = a \ln t + c$ или $w = w_0 e^{-\alpha q}$, где w — скорость, можно определить w_0 — начальную скорость процесса — на неотравленной поверхности. Для малоактивных препаратов это еще проще. На них процесс протекает по первому порядку (рис. 11) и его начальная скорость может

быть легко подсчитана. Результаты таких подсчетов дают набор начальных скоростей для разных препаратов при разных условиях. Начальная скорость процесса резко зависит от пересыщения, как это показано на рис. 12. Число экспериментальных точек на кривой недостаточно для проведения точной кривой и для уста-

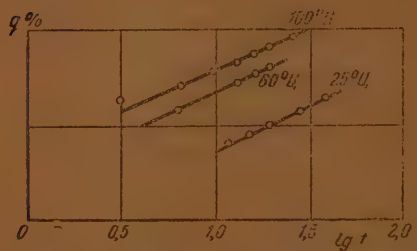


Рис. 10. Кинетика реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ при различных температурах;

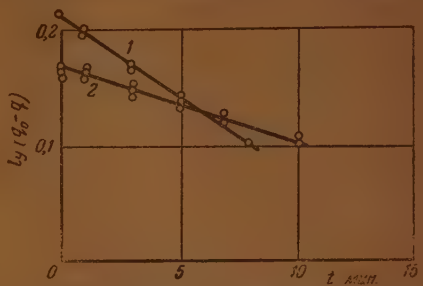


Рис. 11. Реакция окисления CO на NiO, полученной вблизи равновесия ($P_{CO_2} = 150 + 200$ мм рт. ст.); *1* — при 160° С; *2* — при 23° С

новления конкретного вида функциональной зависимости w_0 от пересыщения. Во всяком случае эта зависимость явно нелинейна. Судя по виду кривой $\lg w_0 = f(\Delta F)$, закон роста w_0 с пересыщением

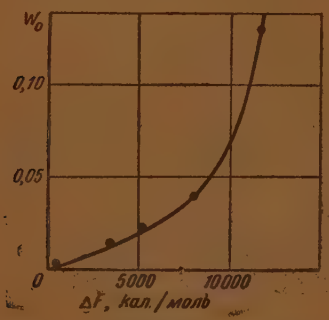


Рис. 12. Зависимость начальной скорости окисления CO на NiO от относительного значения энергии пересыщения (ΔF) системы $NiCO_3 \rightleftarrows NiO + CO_2$

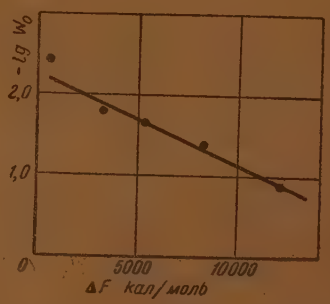


Рис. 13. Зависимость начальной скорости от пересыщения генетической реакции в логарифмических координатах

близок к экспоненциальному. Рис. 13 показывает, что на прямую не попадает только одна первая точка, т. е. при самых малых пересыщениях падение w_0 превышает экспоненциальный рост остальной части. Никакой тенденции к ослаблению влияния пересыщения в области больших ΔF незаметно. Уточнение вида зависимости представляло бы несомненный интерес.

Мы отмечали уже логарифмическую зависимость q от времени, напоминающую сходную картину для окисления окиси углерода на двуокиси марганца. Легко показать, что в нашем случае этот закон является следствием непрерывного возрастания энергии активации с течением реакции. Для этого достаточно из кинетических кривых, снятых при ряде температур, отыскать дифференциальные темпера-

турные коэффициенты скорости и по ним подсчитать $E_{диффф}$. Это было сделано для нескольких препаратов. Пример зависимости, наблюдающейся при этом, показан на рис. 14.

В первом приближении зависимость E от количества образовавшейся углекислоты и степени покрытия ею поверхности сорбента — линейная: $E = E_{min} + \beta\Gamma$.

Поскольку E в выражении скорости реакции входит в показатель $e^{-E/RT}$, линейная зависимость от Г автоматически должна приводить к экспоненциальному закону самоотравления $w = w_0 e^{-\frac{\beta}{RT}\Gamma} =$

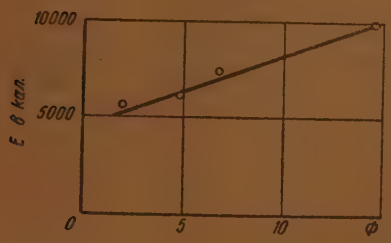


Рис. 14

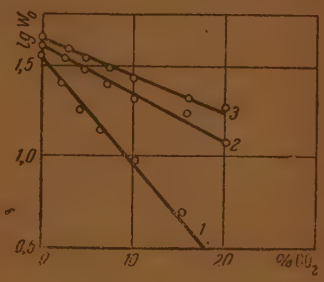


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость энергии активации реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ (E) от % покрытия поверхности углекислотой (Φ).

Рис. 15. Зависимость W_0 от % заполнения поверхности NiO углекислотой для реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ в логарифмических координатах. *1* — +23° С; *2* — 60° С; *3* — 100° С

$= w_0 e^{-\alpha q}$, поскольку $\Gamma \sim q$. Это серьезный довод в пользу толкования, которое давалось нами выше логарифмической кинетике.

Естественно возникает предположение о вероятности сходного закона для нарочитого отравления углекислотой, вводимой искусственно. Этот вывод проверялся на опыте, причем количество поглощаемого яда определялось взвешиванием. Примеры изотерм отравления приведены на рис. 15. Как видно из рисунка, нанесение этих изотерм в координатах $\lg w_0$ и q действительно дает прямую линию.

Таким образом, и в этом отношении активная закись никеля ведет себя как катализатор с резко неоднородной поверхностью. Малость диапазона остаточной активности, не достигающего двух порядков, делает невозможным более точное установление вида ρ (E) по весовым изотермам отравления.

Благодаря хорошей окисляемости активированно адсорбированной окиси углерода, каталитическое окисление последней на закиси никеля легко провести стадийно: сперва активированно адсорбировать CO и затем окислить его кислородом до углекислого газа. Сравнение скоростей отдельных этапов процесса при таком раздельном проведении отдельных стадий со скоростью слитного процесса приводит к любопытному результату. Так, например, начальная скорость активированной адсорбции окиси углерода при 23° С равна в условных единицах 0,0063, а скорость каталитической реакции, проводимой при тех же условиях, равна 0,132, т. е. более чем в 20 раз превышает скорость хемосорбции. Поэтому завершенная активированная адсорбция CO не может быть стадией каталитического процесса. Лучше обстоит дело со следующим этапом: скорость окисления адсорбированной

окиси углерода оказывается одного порядка со скоростью каталитического процесса.

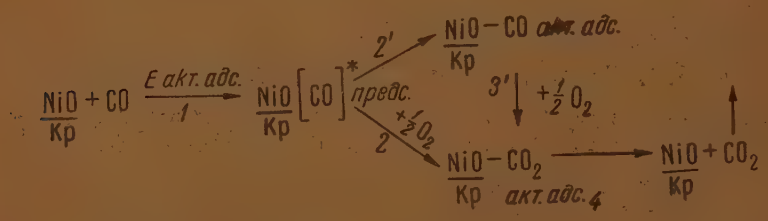
Для полноты упомянем, что скорость активированной адсорбции кислорода также значительно ниже скорости катализа. Та же картина наблюдается и при более высоких температурах. Следовательно, на свежей закиси никеля, как и на двуокиси марганца, завершенную активированную адсорбцию ни одного из компонентов нельзя считать стадией каталитического процесса. По температуре начала процесса и по энергии активации определенное сходство имеется между катализом и активированной адсорбцией окиси углерода. На этом основании можно было бы думать о распространении на закись никеля предсорбционного механизма, предложенного ранее для двуокиси марганца в связи с аналогичными наблюдениями об отставании скорости раздельных этапов от скорости слитного процесса [25].

Сущность этого механизма заключается в течении каталитической реакции через незаконченную — незавершенную — адсорбцию, которая принимается в качестве первичной лимитирующей стадии каталитического процесса. По отношению к первичной незавершенной специфической адсорбции катализ и нормальная завершенная активированная адсорбция являются двумя альтернативными возможностями, т. е. имеется кинетический развилок. Соотношение между завершенной активированной адсорбцией и катализом зависит от парциального давления кислорода, от температуры и от степени отравленности контакта. При достаточно низком давлении кислорода катализ практически прекращается и, несмотря на наличие в контакте с двуокисью марганца стехиометрической смеси или даже избытка кислорода против стехиометрии, идет одна лишь активированная адсорбция [26].

Препятствием к применению этой схемы к закиси никеля может показаться отсутствие отравляющего действия адсорбции окиси углерода на каталитическую реакцию и практическое отсутствие окисления окиси углерода за счет кислорода закиси никеля.

Однако это затруднение мнимое. Активированная адсорбция окиси углерода, как это видно из ее кинетики, идет с растущей энергией активации, последовательно блокируя участки поверхности в порядке возрастающей энергии активации и убывающей каталитической активности. Вероятно это те же участки, которые работают и при катализе. Однако в силу отсутствия окисления адсорбированных молекул кислородом решетки катализатора, сочетающегося с легкостью их окисления кислородом газовой фазы при впуске реагирующей смеси, содержащей кислород, с кислородом сразу реагируют молекулы окиси углерода, адсорбированные на наиболее активных участках, и дальше процесс идет так же, как он шел бы на поверхности катализатора, предварительно освобожденной от окиси углерода тренировкой.

В целом схема каталитической реакции может быть изображена следующим образом:



причем $NiO[CO]^{*}_{предс}$ символически изображает общее для активированной адсорбции и катализа предсорбционное состояние. Для того чтобы эта схема согласовалась с фактами, требуется приписать определенные свойства этапам 2' и 3' и предположить, что в изучавшемся интервале давлений кислорода этап 2 происходит значительно быстрее 2'. Для прямой проверки этого и других выводов, вытекающих из схемы, в излагаемой работе недостаточно данных, поэтому реальная проверка схемы, в известной мере построенной по аналогии с предсорбционной схемой окисления окиси углерода на двуокиси марганца, нуждается в дальнейшем исследовании, в частности, весьма интересно было бы исследовать влияние контактных ядов на каждый из частных процессов, являющихся предполагаемыми этапами схемы.

Обсуждение результатов и выводы

Изложенная работа представляет первое систематическое физико-химическое исследование влияния пересыщения генетической реакции на свойства получающегося катализатора. Генетическая реакция по нашей классификации принадлджит к центростремительному типу, при котором зона реакции придвигается внутрь материнского вещества, причем продукт реакции — закись никеля — находится в виде корки, покрывающей нетронутое ядро карбоната. Прямых электронномикроскопических наблюдений над топографией процесса пока осуществить не удалось, что лишает конкретности наши сведения о свойствах этой корки.

Однако кинетика процесса разложения и опытные данные по достижению каждым препаратом при сравнительно невысоких степенях разложения максимальной активности, которая дальше не растет,

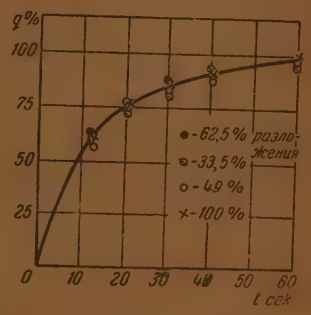


Рис. 16. Кинетика окисления CO на препаратах NiO с различной степенью разложения исходного карбоната. ● — 62,5% разложения; ⊙ — 33,5% разложения; ○ — 49% разложения: × — 100% разложения.

позволяет сделать некоторые оценки. Из рис. 16 видно, что после достижения 33% разложения активность дальше не растет. Эта цифра не сильно отличается от величины процента разложения, при котором скорость топохимического распада достигает максимума. Благодаря последним работам О. М. Тодеса, из положения максимума скорости для топохимических процессов, идущих на готовых зародышах, можно подсчитать число начальных центров, приходящихся на один кристалл. Такие подсчеты дают для пиролиза карбоната никеля примерно 100 центров на кристалл. Это дает возможность составить примерное представление о топографии процесса.

Прекращение роста активности обозначает, что к 33,5% успел образоваться слой продуктов, достаточно толстый, чтобы помешать значительному участию ниже лежащих участков закиси в каталитическом процессе, проводившемся при давлениях порядка сотых и десятых миллиметра. Могут возникнуть вопросы: каким образом этот слой не помешал проявлению влияния пересыщения при генезисе и можно ли считать, что пересыщение, рассчитанное из отношения парциального давления углекислоты в условиях опыта к парциальному давлению того же газа в нормальном равновесии, имеет что-либо общее с пересыщением, имеющим место в зоне генезиса под слоем продукта.

Ответы на эти вопросы содержатся в наших работах по теории приготовления контактов; в них показано большое преимущество гидростатических процессов выравнивания, которые в связи с наличием одного газа должны преобладать при генезисе закиси никеля перед диффузионным выравниванием, преобладающим для реакции окисления окиси углерода в порах контакта. Благодаря гидростатическому выравниванию при давлениях до нескольких миллиметров включительно можно считать давление и пересыщение в зоне генезиса близкими к этой же

величине в газовом объеме. Затруднения возможны только при самом высоком из применявшихся давлений в 150 мм рт. ст., причем эти затруднения должны приводить к утрированному различию между препаратами, полученными при высоких и низких пересыщениях. Возможно, что этим объясняется выпадение точки, соответствующей энергии пересыщения в 500 кал/моль, из линейной зависимости на рис. 13.

Таким образом, предпосылка для реализации пересыщения была налицо, с возможностью некоторой утрировки для препаратов, полученных в наименее выгодных условиях. Единственное серьезное осложнение связано с двойственным действием повышенного содержания углекислого газа. С одной стороны, он понижает пересыщение, с другой — отравляет контакт. Это положение весьма типично не только для пиролитического генезиса, и во всех случаях, когда пересыщение варьируется величиной одной определенной концентрации или величиной концентрационной дроби, необходимо специальными измерениями оценить эффекты, связанные с отравлением продуктами реакции. Для разграничения этих двух эффектов, действующих в одну и ту же сторону, было поставлено специальное небольшое исследование [20], показавшее невозможность объяснения наблюдавшихся нами различий разной степенью отравленности контактов и, повидимому, основной причиной наблюдаемых различий все же следует считать разницу в энергии пересыщения генетической реакции в соответствии с нашей теорией. Приняв это положение, мы можем следующим образом сформулировать основные результаты нашего исследования. Увеличение пересыщения пиролитического процесса разложения карбоната никеля резко влияет на каталитическую активность получаемой закиси никеля. Как показывают специальные адсорбционные измерения, действие пересыщения ни в коем случае не может быть объяснено изменением удельной поверхности, так как величина поверхности для высокоактивных и неактивных препаратов практически одна и та же. Меняется не величина, а качество поверхности. Нет никаких намеков на существование предела или оптимума по пересыщению. Активность непрерывно и резко растет с ростом ΔF.

В свете этого становится вероятным, что предел у Маслянского, Шнеерсона и Лачинова объясняется достижением некоего стационарного режима диффузии, а не отсутствием чувствительности системы к дальнейшему росту пересыщения.

Кинетика низкотемпературного окисления окиси углерода на закиси никеля в целом весьма похожа на кинетику этой же реакции на двуокиси марганца, и можно думать, что в обоих случаях действует сходный предсорбционный механизм

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12. VII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Теоретические основы гетерогенного (контактного) катализа ч. II, Москва, 1935.
2. С. З. Рогинский, Acta Physicoch., 4, 729, 1936.
3. Г. Н. Маслянский и Ф. С. Шнеерсон, Журн. физ. хим., 14, 1301, 1940.
4. С. С. Лачинов, ibidem, 14, 1260, 1940.
5. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим., 15, 707, 1941.
6. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, Журн. физ. хим., 13, 1367, 1939.

7. Д. П. Добычин и С. З. Рогинский. Маслобойно-жировое дело, 15, 13, 1939.
8. Д. П. Добычин, Журн. физ. хим., 14, 1284, 1940.
9. Wurster, Ind. Eng. Chem., 32, 1194, 1940.
10. Е. Эттинбург, Кандидатская диссертация, ЛИХФ АН СССР, 1939; Сообщение в дискуссии на конференции по катализу, Москва, 1947.
11. М. С. Беленький, Докторская диссертация, ИФХ АН СССР, 1947.
12. А. С. Каржавин, Успехи химии, 16, 327, 1947.
13. С. З. Рогинский, ДАН, 30, 23, 1941.
14. С. З. Рогинский, Журн. прикл. хим., 17, 97, 1944.
15. С. З. Рогинский. Журн. прикл. хим. 17, 5, 1944.
16. Гриценко. Дипломная работа, ЛПИ, 1934; Г. Захаров, Дипломная работа, ЛПИ, 1935; Моралев, Дипломная работа ЛПИ, 1938; Суслов, Дипломная работа, ЛПИ, 1938, и др.
17. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, Сб. 5, 1947; Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. 1948; Доклад на конференции по катализу, Москва, 1947 г.
18. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, Работы химич. институтов АН СССР, 115, 1941; Журн. физ. хим., 18, 477, 1944.
19. Д. П. Добычин, Журн. физ. хим., 15, 942, 1941.
20. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Журн. физ. хим., 21, 359, 1947.
21. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, Журн. физ. хим., 21, 919, 1947.
22. Schottky, Thermodynamik, 556, 1929.
23. Frazer, J. Ph. Ch., 35, 405, 1931; Trans. Elektroch. Soc., 71, 412, 1937.
24. W. Bonea. Wheeler, Phil. Trans. Roy. Soc., London «A» 206, 1906.
25. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 3, 356, 1937.
26. С. Ю. Елович, С. З. Рогинский и Ф. И. Харахорин, Acta, 3, 503, 1935.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА

В. И. Гольданский

В предыдущих сообщениях [1,2] в числе прочих экспериментальных данных по гидрированию стирола и олеиновой кислоты в жидкой фазе был затронут вопрос о зависимости скорости этих каталитических реакций от количества катализатора. В настоящей статье даются общие соотношения между скоростью гетерогенной каталитической реакции и количеством катализатора для мономолекулярных и бимолекулярных реакций, в том числе и для сложных процессов, включающих, помимо адсорбционно-кинетической стадии, также и стадии растворения газообразных реагентов в жидкой фазе и диффузии в жидкой фазе к взвешенным твердым частицам катализатора. Рассматривается случай энергетически однородной поверхности катализатора, и поэтому исходным адсорбционным уравнением является изотерма Лангмюра. Для того чтобы полученные уравнения зависимости скорости реакции от количества катализатора были применимы в широком интервале количества катализатора, вводится дополнительно уравнение баланса реагирующего вещества. В случае сложного процесса, состоящего из нескольких стадий, рассматривается стационарный режим, когда скорости отдельных составляющих стадий могут приравниваться друг другу.

В указанных условиях для мономолекулярной поверхностной реакции исходными соотношениями, следовательно, являются:

$$\sigma = \frac{bc}{1 + bc} \tag{1}$$

$$\sum \nu c + k' \sigma S_{\text{кат}} = A \tag{2}$$

$$W_k = k_\psi k' \sigma S_{\text{кат}} \tag{3}$$

$$W_D = k_D (c_0 - c_{\text{гр}}) S_{\text{кат}} \tag{4}$$

$$W_{\text{р}} = k'_D (c_{\text{газ}} - c_0) S_{\text{гж}} \tag{5}$$

Здесь σ — степень заполнения поверхности, $b\ \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ — адсорбционный коэффициент, $c\ \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ — концентрация реагента в жидкой фазе (в диффузионном случае $c_{\text{ж}}$ — концентрация в объеме жидкости, $c_{\text{гр}}$ — концентрация на границе фаз жидкость — катализатор), $c_{\text{газ}}\ \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ — концентрация в газовой фазе, $k'\ \frac{\text{г}}{\text{см}^2}$ — коэффициент пропорциональности, k_ψ сек$^{-1}$, $k_D\ \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ и $k'_D\ \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ — константы скорости и W_k, W_D и $W_{\text{р}}\left(\frac{\text{г}}{\text{сек}}\right)$ — скорости соответственно поверхностной реакции, диффузии в жидкой фазе и растворения.

Количество катализатора выражено через $S_{\text{кат}}$ (см^2) — величину его поверхности; $S_{\text{гж}}$ (см^2) — величина поверхности раздела между газооб-

разной и жидкой фазой. Объем жидкой фазы мы обозначаем через $v_ж$ см³, объем газовой фазы — через $v_г$ см³, общий объем — через V см³, общее количество вещества — через A г.

Пренебрегая вначале диффузионной стадией и стадией растворения, мы можем получить из уравнений (1), (2) и (3) зависимость $\sigma = f(S_{кат})$, выраженную квадратным уравнением.

В двух частных случаях можно получить более простое решение. Так, при очень малом количестве катализатора, когда основная масса реагирующего вещества находится в растворе,

$$\sigma \cong \frac{1}{1 + \dfrac{\dfrac{V}{bA}}{1 - \dfrac{k'S_{кат}}{A + \dfrac{V}{b}}}}, \tag{6}$$

Наоборот, при очень большом количестве катализатора, когда $\sum vc \ll k'\sigma S_{кат} \cong A$, мы получаем:

$$\sigma \cong \frac{\dfrac{bA}{V}}{1 + \dfrac{bk'S_{кат}}{V}}. \tag{7}$$

Таким образом, при достаточно больших количествах катализатора

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{k_w A} + \frac{V}{k_w k' b A S_{кат}}, \tag{8}$$

причем очевидно, что при $S_{кат} \to \infty$, $W \to W_{пред.} = k_w A$. Если учесть также диффузию в жидкости и растворение газообразных реагентов, то в общем случае получается:

$$\sigma = \frac{A}{k'S_{кат} + V\left(\dfrac{1}{b} + \dfrac{k_w k'}{k_D}\right) + V_г \dfrac{k_w k'}{k'_D} \cdot \dfrac{S_{кат}}{S_{гж}}}, \tag{9}$$

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{k_w A} + \frac{V}{AS_{кат}}\left(\frac{1}{k_w k' b} + \frac{1}{k_D}\right) + \frac{V_г}{k'_D A S_{гж}}. \tag{10}$$

Очевидно, что общим соотношением для зависимости скорости мономолекулярной поверхностной реакции является не пропорциональность $W \sim S_{кат}$, а линейная зависимость $\frac{1}{W}$ от $\frac{1}{S_{кат}}$, причем в условиях достаточно большого количества катализатора скорость стремится к предельному значению, определяемому, с одной стороны, адсорбционно-кинетическими факторами $\left(\text{член } \frac{1}{k_w A}\right)$, с другой стороны, скоростью растворения газообразного реагента, если реакция включает эту стадию $\left(\text{член } \frac{V_г}{k'_D A S_{гж}}\right)$. Экспериментальное определение констант, входящих в каждый из этих членов, может быть проведено вариацией $S_{гж}$, например изменением частоты качания реакционного сосуда.

Нет основания, таким образом, отдельно рассматривать зависимость скорости реакции от количества катализатора в кинетической и диф-

фузионной области — зависимость эта является общей для всех случаев, как явствует из (10).

В сообщении [2] указывалось, что при уменьшении количества катализатора переход из диффузионной области в кинетическую осуществлялся при меньших частотах качаний реакционного сосуда.

Очевидно из вышеизложенного, что разграничение между диффузионной и кинетической областями на основании изменения скорости реакции с частотой качаний реакционного сосуда должно проводиться с учетом стадии растворения, ибо наиболее сильно при этом изменяется величина $S_{\text{гж}}$. При этом чем меньше $S_{\text{кат}}$, тем скорее (т. е. при меньшей частоте качаний сосуда) достигается практическая независимость скорости реакции от $S_{\text{гж}}$, как нами и было показано на примере гидрирования олеиновой кислоты. Исходя из уравнений (1) — (5), легко можно показать, что в зависимости от соотношения количества катализатора и количества реагирующего вещества могут быть отмечены нулевой, дробный или первый порядок реакции (мы говорим о порядках начальных скоростей). Этот факт, равно как и стремление скорости мономолекулярной гетерогенной реакции (дегидрирование изоборнеола) к определенному пределу при больших количествах катализатора явился предметом рассмотрения в двух статьях Грехнева и Ерошевского [3]. Постановка вопроса в этих статьях совершенно правильна, вполне справедлива также постановка во второй из этих статей вопроса об отсутствии резкой границы между гомогенным и гетерогенным катализом. Поэтому вызывает особое сожаление некоторая неполноценность изложения материала с физико-химической точки зрения. Так, отсутствует разграничение вопросов о порядке начальной скорости реакции и порядке самой кинетической кривой, осложненном, независимо от количества катализатора, адсорбцией продуктов реакции. Совершенно не учитывая адсорбционных уравнений, авторы приписывают химическую природу факту стремления скорости реакции к пределу (при увеличении количества катализатора). Эти авторы выражают мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B + C$ схемой $3A \rightarrow A \rightarrow B + C$, где $3A$ — «запас» A, его объемное количество, а A — часть, находящаяся на катализаторе. При этом авторы считают, что если реакция $A \rightarrow B + C$ проходит быстро, то будет наблюдаться истинный первый порядок кинетического происхождения: $3A \rightarrow B + C$. Между тем здесь необходимо учитывать влияние диффузии, которая также приводит к первому порядку. Этого авторы совершенно не касаются. Можно было бы привести еще несколько примеров подобного рода.

Перейдем теперь к бимолекулярной поверхностной реакции. Исходными уравнениями здесь являются два уравнения баланса для каждого из реагирующих веществ и уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра для случая двух адсорбирующихся веществ. При этом из адсорбционной схемы Лэнгмюра-Шваба следуют четыре частных случая, сводящиеся к пренебрежению теми или иными членами в знаменателе уравнения изотермы Лэнгмюра:

1) Слабая адсорбция обоих веществ ($b_1c_1 \ll 1$; $b_2c_2 \ll 1$)
2) Слабая адсорбция одного из веществ ($b_1c_1 \ll 1$)
3) Сильная адсорбция обоих веществ ($b_1c_1 \gg 1$; $b_2c_2 \gg 1$)
4) Сильная адсорбция одного из веществ ($b_1c \gg 1$; $b_2c_2 \gg 1$) при слабой адсорбции другого вещества.

Не учитывая пока диффузии и растворения и полагая, что скорость поверхностной реакции

$$W = k_w k_1' k_2' \sigma_1 \sigma_2 S_{\text{кат}}, \tag{11}$$

где теперь размерность $k_w \frac{\text{см}^2}{\text{г} \cdot \text{сек.}}$, мы получаем для случая 4):

$$\frac{1}{W} = \frac{k_2' b_2 - k_1' b_1}{k_w k_1' k_2' b_2 A_2} + \frac{b_1 A_1}{k_w k_1' k_2' b_2 A_2} \cdot \frac{1}{S_{кат}}. \qquad (12)$$

В этом случае сохраняется, таким образом, общая для мономолекулярных поверхностных реакций линейная зависимость $\frac{1}{W}$ от $\frac{1}{S_{кат}}$ и стремление скорости реакции к предельному значению при $S_{кат} \to \infty$. Во всех остальных случаях это соотношение уже не выполняется. Так, в случае 3):

$$W = \frac{k_w k_1' k_2' K (A_1 - k_1' \sigma_1 S_{кат})(A_2 - k_2' \sigma_2 S_{кат})}{[K (A_1 - k_1' \sigma_1 S_{кат}) + (A_2 - k_2' \sigma_2 S_{кат})]^2}, \qquad (13)$$

где $K = \frac{b_1}{b_2}$. Сложная операция введения в (13) зависимости $\sigma = f(S_{кат})$ является излишней, так как в области сильной адсорбции обоих реагентов заполнение можно считать постоянным и независимым от $S_{кат}$.

В случае 2):

$$W = \frac{k_w k_1' k_2' \left(1 - \frac{k_1' S_{кат}}{A_1 + \frac{v}{b_1}}\right) S_{кат}}{\left[1 + \frac{v}{b_1 A_1} - \frac{k_1' S_{кат}}{A_1 + \frac{V}{b_1}}\right]^2} \cdot \frac{v}{v + k_2' b_2 S_{кат}} \cdot \frac{A_2 b_2}{A_1 b_1}. \qquad (14)$$

Наконец, в случае 1)

$$W = \frac{k_W k_1' k_2' b_1 b_2 A_1 A_2 S_{кат}}{(v + k_1' b_1 S_{кат})(v + k_2' b_2 S_{кат})}. \qquad (15)$$

Очевидно, что во всех этих случаях скорость бимолекулярной поверхностной реакции должна проходить через максимум при увеличении количества катализатора, так что при $S_{кат} \to \infty$ здесь $W \to 0$. Исследование положения этого максимума и значение W_{max} может дать, очевидно, ряд сведений о величине кенетических и адсорбционных констант в приведенных здесь уравнениях. В литературе встречались указания на наличие максимума скорости реакции при определенном количестве катализатора в бимолекулярных поверхностных реакциях. В качестве примера можно привести работу Кайлана и Хартеля [4] по каталитическому гидрированию.

Учет явлений диффузии и растворения для бимолекулярных гетерогенных реакций затруднен, ибо простое решение, подобное случаю одного вещества, приводит к соотношениям $\sigma_1 = f_1(\sigma_2 S_{кат})$ и $\sigma_2 = f_2(\sigma_1 S_{кат})$, а дальнейшие преобразования приводят к системе многочисленных квадратных уравнений. Поэтому мы ввели здесь некоторое, не совсем строгое упрощение расчетов. Мы нашли для σ_1 зависимость $\sigma_1 = f_1(S_{кат})$, полагая $\sigma_1 \cong b_1 c_{гр}$, а $\sigma_2 \cong 1$. Далее, мы нашли зависимость $\sigma_2 = f(S_{кат})$, полагая $\sigma_2 \cong b_1 c_{гр}$ и использовав значение σ_1, полученное в первом из расчетов. Если сначала полагать, наоборот, $\sigma_1 \cong 1$, а затем подставлять в соотношение $\sigma_1 = f_1(\sigma_2 S_{кат})$ полученное значение σ_2, мы приходим к другому уравнению, совершенно аналогичному $\sigma_2 = f_2(_{кат})$, но

с переменой индексов 1 и 2. Окончательное приближенное уравнение мы записываем как комбинацию этих двух соотношений. Нужно отметить, что одновременно с этим усложнением учет диффузии и растворения вносит и существенные упрощения: поскольку диффузия и растворение — процессы, протекающие по первому порядку, можно ограничиться рассмотрением адсорбции, протекающей также по первому порядку, т. е. линейной частью изотермы Лэнгмюра. Поэтому вывод уравнений сильно упрощается, и возможна экстраполяция к $S_{\text{кат}} \to \infty$, не связанная с изменением адсорбционных соотношений.

Итак, в общем случае бимолекулярной реакции, включающей диффузию и растворение,

$$\frac{1}{W} = \frac{S_{\text{кат}}}{A_1 A_2}\left[\frac{1}{k_W} + \frac{v_{\text{г}}}{S_{\text{гж}}}\left(\frac{k_1'}{k_{D_2}'} + \frac{k_2'}{k_{D_1}'}\right)\right] + \frac{v_{\text{г}}}{S_{\text{гж}} A_1 A_2}\left(\frac{A_1}{k_{D_2}'} + \frac{A_2}{k_{D_1}'} + \frac{V}{b_1 k_{D_2}'} + \frac{V}{b_2 k_{D_1}'}\right) + \frac{V}{A_1 A_2}\left(\frac{1}{k_W k_1' b_1} + \frac{1}{k_W k_2' b_2} + \frac{k_1'}{k_{D_2}'} + \frac{k_2'}{k_{D_1}'}\right) + \frac{V}{S_{\text{кат}} A_1 A_2}\left(\frac{V}{k_W k_1' k_2' b_1 b_2} + \frac{V}{k_{D_1} b_2} + \frac{V}{k_{D_2} b_1} + \frac{A_1}{k_{D_2}} + \frac{A_2}{k_{D_1}}\right) \qquad (16)$$

При достаточно больших k_D' и $S_{\text{гж}}$ мы переходим к «диффузионно-кинетическому» режиму, а если и k_D велико, мы вновь приходим к соотношению (15).

Из соотношения (16) видно, что и в общем случае бимолекулярной реакции скорость проходит через максимум при увеличении количества катализатора.

Существует несколько различных точек зрения относительно механизма таких бимолекулярных поверхностных реакций, как, например, каталитическое гидрирование.

Согласно одному из таких воззрений, на поверхности катализатора существуют активные участки лишь одного сорта, на которых адсорбируются молекулы обоих реагентов (например, водорода и непредельного соединения).

Другое воззрение, развитое недавно, в частности, А. А. Баландиным [5] для реакций каталитического гидрирования, состоит в том, что на поверхности катализатора существуют активные участки двух сортов — на одних адсорбируются молекулы одного реагента (например, водорода), на других — молекулы другого реагента (например, непредельного соединения). Третья возможность заключается в «ударном» механизме бимолекулярных поверхностных реакций, т. е. в том, что поверхность заполнена целиком молекулами одного реагента (например непредельного соединения), а реакция происходит при ударе об эту поверхность из газовой или жидкой фазы молекул второго реагента (например, водорода).

Можно показать, что исследование зависимости скорости реакции от количества катализатора дает возможность однозначного выбора между тремя вышеуказанными воззрениями. В подтверждение теории двух видов каталитически активных участков А. А. Баландин ссылается на опыты, в которых был продемонстрирован нулевой порядок реакции по обоим реагентам. Эти опыты, действительно, говорят в пользу теории А. А. Баландина, ибо при наличии лишь одного вида активных участков нулевой порядок по обоим реагентам будет наблюдаться,

очевидно, только при постоянстве соотношения $\frac{c_1}{c_2}$. Но еще более наглядным подтверждением вышеуказанной теории является, с нашей точки зрения, часто наблюдающееся сочетание в кинетической области нулевого порядка по одному реагенту (непредельному соединению) и первого порядка — по второму (водороду). При наличии участков лишь одного рода такой факт мог бы наблюдаться лишь как частный случай уравнения (12) — при весьма больших $S_{кат}$, когда

$$W = \frac{k_W k_1' k_2' b_2 A_2}{k_2' b_2 - k_1' b_1}, \tag{12a}$$

и при этом скорость реакции должна быть не зависимой от количества катализатора.

Поскольку на самом деле скорость реакции зависит от количества катализатора, остается допустить или наличие двух видов активных участков или «ударный механизм». Поэтому простое объяснение первого порядка реакции в кинетической области (при наличии нулевого порядка по непредельному соединению) тем, что мы находимся в линейной части изотермы адсорбции водорода на катализаторе,— объяснение, данное в сообщениях [1,2], без упоминания о двух видах участков или «ударном» механизме, неудовлетворительно. Выбор между теорией двух видов активных участков и «ударным» механизмом также может быть сделан на основании изучения зависимости скорости реакции от количества катализатора.

Так легко показать на основании вышеприведенных соотношений, что в кинетической области, при сохранении нулевого порядка по A_1 и первого порядка по A_2, в случае двух видов участков:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{k_w k_1' A_2} + \frac{\rho}{k_w k_1' k_2' b_2 N A_2 S_{кат}}, \tag{17}$$

где N — доля поверхности $S_{кат}$, активная для адсорбции A_2. В случае же ударного механизма:

$$W = \frac{k_w k_2'}{V} A_2 S_{кат}. \tag{18}$$

Эти две зависимости легко различить при достаточно малых величинах A_2 или достаточно больших $S_{кат}$.

Еще более наглядно то обстоятельство, что при весьма больших $S_{кат}$ скорость реакции при двух видах участков должна проходить через максимум, а при «ударном» механизме должна стремиться к предельному значению. Этот факт позволяет просто и убедительно доказать справедливость того или иного предположения.

Рассматривая конкретный случай гидрирования в жидкой фазе, нужно еще отметить, что только для сочетания нулевого порядка по непредельному соединению и первого порядка по водороду выполняется соотношение:

$$\frac{1}{W} = \left[\frac{1}{k_w k'_{H_2} S_{кат}} + \frac{1}{k_{D_{H_2}} S_{кат}} + \frac{1}{k'_{D_{H_2}} S_{гж}}\right] \cdot \frac{1}{[H_2]_{газ}}. \tag{19}$$

Поэтому экстраполировать это соотношение на $S_{кат} \to \infty$ и считать при этом $W_{пред} = k'_{D_{H_2}} S_{гж} [H_2]_{газ}$, т. е. считать предельную скорость равной скорости растворения водорода, как это делают Дэвис, Томсон и Крэндал [6], не следует. Нужно учесть, что при такой экстраполяции на-

рушается соотношение (19), и на самом деле, в случае мономолекулярных реакций или «ударного» механизма бимолекулярных реакций предельная скорость будет определяться не только скоростью растворения, но и адсорбционно-кинетической стадией (член $k_w A$), в случае же бимолекулярной реакции, связанной с адсорбцией обоих реагентов, говорить о предельной скорости реакции при $S_{кат} \to \infty$ вообще не имеет смысла, т. е. хотя экстраполированное значение $W_{пред}$ и будет близким к скорости растворения, оно не будет иметь ничего общего со значениями скорости реакции при больших количествах катализатора.

Выводы

1. Рассмотрена зависимость от количества катализатора скорости мономолекулярной и бимолекулярной поверхностных реакций, в том числе и реакций, включающих стадии диффузии реагентов через жидкость и растворения газообразных реагентов.

2. Зависимость скорости мономолекулярных и бимолекулярных (при сильной адсорбции одного из реагентов) поверхностных реакций от количества катализатора может быть выражена как $\frac{A}{W} = \alpha + \frac{\beta}{S_{кат}}$, где α и β — константы для данных реакции и катализатора. Скорость таких реакций при $S_{кат} \to \infty$ стремится к пределу, причем между количествами катализатора $S_{кат.\frac{1}{n}}$ и $S_{кат.\frac{1}{m}}$, обусловливающими скорости $W_1 = \frac{W_{пред}}{n}$ и $W_2 = \frac{W_{пред}}{m}$, существует при постоянном $S_{гж}$ соотношение $\frac{S_{кат.\frac{1}{n}}}{S_{кат.\frac{1}{m}}} = \frac{m-1}{n-1}$. Аналогичное соотношение справедливо для разных $S_{гж}$ при постоянном $S_{кат}$.

3. Скорость бимолекулярной поверхностной реакции проходит через максимум при увеличении количества катализатора.

4. На основании выведенных соотношений высказаны замечания по некоторым работам, посвященным зависимости скорости реакции от количества катализатора.

5. Предложен метод установления механизма бимолекулярных поверхностных реакций, основанный на зависимости скорости реакции от количества катализатора.

Автор благодарен проф. С. Ю. Еловичу за обсуждение работы.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
27. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. хим., **19**, 239, 1945.
2. В. И. Гольданский и С. Ю. Елович, Журн. физ. хим., **20**, 1085, 1946.
3. М. А. Грехнев и И. Г. Ерошевский, Журн. общ. хим., **10**, 2008, 1940; **15**, 146, 1945.
4. A. Kailan u. F. Hartel, Monatsh. d. Chem., **70**, 329, 1937.
5. А. А. Баландин, Известия АН СССР, ОХН, № 4, 339, 1945.
6. H. S. Davis, G. Thompson a. G. S. Crandall, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2340, 1932.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОТ ВЕЛИЧИНЫ И ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

А. Х Борк и О. А. Маркова

В ранее опубликованных работах нами было показано, что относительный адсорбционный коэффициент воды при дегидрогенизации спиртоводных смесей на меди [1] и относительный адсорбционный коэффициент ксилола при дегидрогенизации смесей диметилциклогексан-ксилол на никеле [2] не зависят от температуры. Можно проследить также независимость относительного адсорбционного коэффициента от величины поверхности [3].

Представляло интерес исследовать экспериментально, как зависят относительные адсорбционные коэффициенты от температуры и от величины и природы реакционной поверхности в случае реакций дегидратации. Мы остановились на дегидратации спиртоводных смесей на окиси алюминия и на окиси тория. Относительные адсорбционные коэффициенты определялись нами по методу Баландина [4].

Экспериментальная часть

Катализаторами служили окись алюминия и окись тория. Окись алюминия (Кальбаум) замешивалась с дестиллированной водой, формовалась и высушивалась при 140°С. Алюминиевый катализатор при 300—400°С давал 100%-ный этилен. Цвет его изменялся незначительно: после ряда опытов он становился желтым или светлокоричневым. Окись тория готовилась из химически чистого азотнокислого тория прокаливанием до 450° в тигле до постоянного веса. Она также формовалась в гранулы неправильной формы.

Этиловый спирт был перегнан с дефлегматором; его удельный вес $d_4^{15}=0{,}80952$, что соответствует 94.65 вес. процентам алкоголя *; точка кипения 78,1°С (±0,05°) при 754 мм рт. ст. Часть этого спирта была абсолютирована над окисью кальция [5]. Из полученных трех фракций средняя была перегнана еще раз над окисью кальция; от этой перегонки в работу была взята фракция с $d_4^{20}=0{,}78948$, содержавшая, следовательно, 99,96 вес. процентов спирта *. Точка кипения 78,1°С при 752,0 мм рт. ст.

Дестиллированная вода перегонялась непосредственно перед приготовлением смесей.

Аппаратура, методика опытов и обработка результатов опытов были подробно описаны ранее [6].

Результаты опытов

Результаты опытов сведены в табл. 1, 2, 3, 4, 5 и 6. В них: N — общее число молей, впущенных в единицу времени в каталитическую трубку; M — число молей этилового спирта, впущенных в единицу времени в каталитическую трубку; m — число молей этилового спирта, прореагировавших в единицу времени. N, M и m выражены в миллилитрах образующегося в результате реакции этилена, α_2/α_1 — отношение адсорбционного коэффициента воды к адсорбционному коэффициенту спирта; $k=k_1sl$ — произведение константы скорости реакции на величину активной поверхности и длину слоя катализатора.

---

* Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических, и технологических величин, 5, 274/5, 1930 г.

Таблица 1

Этиловый спирт. Катализатор № 3; 0,40 г Al_2O_3. $N = 254,8$; $k = 10,42$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0,65$; $t° = 329,3°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
87,37	0,20	222,6	9,4	9,3
61,04	0,16	155,5	7,0	7,2
87,37	0,20	222,6	9,0	9,3
87,37	0,20	222,6	8,9	9,3
99,89	0,22	254,5	9,9	10,2
99,89	0,22	254,5	11,6	10,2
87,37	0,20	222,6	8,8	9,3
20,40	0,10	52,0	3,0	2,9
39,56	0,12	100,8	5,6	5,1
39,56	0,12	100,8	5,9	5,1
99,89	0,22	254,5	10,2	10,2

Таблица 2

Этиловый спирт. Катализатор № 3; 0,40 г Al_2O_3. $N = 254,8$; $k = 22,77$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0,64$; $t° = 351,0°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
99,89	0,22	254,5	21,7	21,8
87,37	0,20	222,6	20,2	19,9
87,37	0,20	222,6	19,6	19,9
20,40	0,10	52,0	5,97	6,1
20,40	0,10	52,0	5,34	6,1
87,37	0,20	222,6	20,2	19,9
61,04	0,16	155,5	15,6	15,4
61,04	0,16	155,5	15,8	15,4
39,56	0,12	100,8	11,1	10,9

Таблица 3

Этиловый спирт. Катализатор № 3; 0,40 г Al_2O_3. $N = 254,8$; $k = 36,2$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0,66$; $t° = 368,4°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
39,56	0,12	100,8	18,7	16,5
87,37	0,20	222,6	30,7	30,7
99,89	0,22	254,5	34,1	33,8
99,89	0,22	254,5	33,6	33,8
87,37	0,20	222,6	29,6	30,7
20,40	0,10	52,0	8,3	9,2
20,40	0,10	52,0	7,8	9,2
61,04	0,16	155,5	21,1	23,5
87,37	0,20	222,6	30,6	30,7

Таблица 4

Этиловый спирт. Катализатор № 4; 1,23 г Al_2O_3. $N = 254,8$; $k = 110,85$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0,66$; $t° = 398°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
87,37	0,20	222,6	81,7	82,5
61,04	0,16	155,5	64,9	62,4
87,37	0,20	222,6	80,5	82,5
20,40	0,10	52,0	22,9	23,9
87,37	0,20	222,6	82,9	82,5
99,89	0,22	254,5	93,3	91,0
87,37	0,20	222,6	79,9	82,5
39,56	0,12	100,8	44,4	43,3
39,56	0,12	100,8	43,9	43,3
99,89	0,22	254,5	96,0	91,0
99,89	0,22	254,5	88,8	91,0

Константа k, относительный адсорбционный коэффициент воды α_2/α_1 и $m_{вычисл}$ были определены по ранее описанному методу [7].

Как видно из этих таблиц, вычисленные значения m в пределах погрешности опыта хорошо совпадают со значениями m, найденными экспериментально.

Относительный адсорбционный коэффициент воды α_2/α_1 во всех случаях получился в пределах погрешности опыта равным 0,65, независимо от температуры опыта и величины активной поверхности катализатора.

Табл. 1, 2 и 3 содержат опыты по дегидратации спиртоводных смесей на окиси алюминия (катализатор № 3) одинаковой активности, но при различных температурах: $t = 329,3$, 351,0 и 368,4° C. В среднем полу-

Таблица 5

Этиловый спирт. Катализатор № 6; ThO_2. $N = 254{,}8$; $k = 91{,}9$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}66$; $t° = 889{,}0°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
87,37	0,20	222,6	70,9	72,5
30,89	0,11	78,7	32,1	30,8
87,37	0,20	222,6	73,4	72,5
39,56	0,12	100,8	38,5	38,3

Таблица 6

Этиловый спирт. Катализатор № 8; ThO_2. $N = 254{,}8$; $k = 59{,}15$; $\alpha_2/\alpha_2 = 0{,}64$; $t° = 872{,}5°$ C

Содержание алкоголя в смеси в мол. %	Скорость пуска мл/1 мин.	M мл/3 мин.	$m_{опытн.}$ мл/3 мин.	$m_{вычисл.}$ мл/3 мин.
39,61	0,12	100,9	27,2	26,1
86,17	0,20	219,6	46,1	47,8
99,89	0,22	254,5	51,8	52,9
86,17	0,20	219,6	46,9	47,8
20,40	0,10	52,0	14,9	14,6
63,56	0,16	161,9	39,7	38,2

чилось $\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}65$. Это доказывает, что в исследованном температурном интервале α_2/α_1 не зависит от температуры.

Сравнение результатов первых трех таблиц с результатами табл. 4 и табл. 1 работы Борка и Толстопятовой [6] показывает, что α_2/α_1 остается постоянным, несмотря на различие образцов катализатора и величину их реакционной поверхности (в опытах первых трех таблиц было взято 0,40 г катализатора № 3, в опытах табл. 4—1,23 г катализатора № 4 и в опытах табл. 1 [6] — 0,3 г катализатора № 2). Опыты табл. 1 [6] были поставлены при 350,0° C, т. е. при температуре опытов табл. 2. Поскольку этим была доказана независимость α_2/α_1 от величины активной поверхности, опыты табл. 4 дают независимость α_2/α_1 и от величины активной поверхности, и от температуры (катализатора было взято в три раза больше, $t = 398{,}0°$ C). Тем самым экспериментально найденный температурный интервал постоянства α_2/α_1 расширяется до 70° C.

Табл. 5 и 6 содержат сводку опытов, поставленных на окиси тория. Несмотря на различие в химической природе катализатора, мы и в этом случае получили $\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}66$, т. е. такое же, как на различных активных поверхностях окиси алюминия.

Мы не утверждаем, что это совпадение объясняется независимостью α_2/α_1 от природы катализатора вообще и скорее склонны отнести его за счет возможного одинакового механизма реакции на обоих катализаторах.

Для всех пяти спиртоводных смесей были рассчитаны [2] по константам ρ, содержащим относительный адсорбционный коэффициент α_2/α_1, «кажущиеся» энергии активации. Эти константы были получены на основании опытных данных табл. 1, 2 и 3 из уравнения

$$\rho = \frac{k}{\alpha_2/\alpha_1(N-M)+M} = \frac{m}{M-m/2}$$

подстановкой в него значений $m_{вычисл.}$

Поскольку α_2/α_1 не зависит от температуры, полученные «кажущиеся» энергии активации совпали [2] с «истинной» $Q = 24\,000$ кал/моль ± 400 кал), рассчитанной по константам $k = k_1 sl$.

Выводы

Экспериментально показано, что относительный адсорбционный коэффициент воды при дегидратации этилового спирта на окиси алюминия:

а) в пределах от 329,3° до 398,0° С не зависит от температуры;

б) не зависит от величины каталитически активной поверхности катализатора.

Относительный адсорбционный коэффициент воды при дегидратации этилового спирта на окиси тория получился численно такой же, как на окиси алюминия.

Кафедра химии
Строительного института
Моссовета

Поступила
3. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Борк, Журн. физ. хим., **11**, 109, 1938.
2. А. Х. Борк, Сборник работ по физической химии, Изд. АН СССР, стр. 177, 1947.
3. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, Журн. физ. хим., **9**, 329, 1937.
4. А. А. Баландин, ЖФ-ХО, **61**, 909, 1929.
5. А. Г. Дорошевский, Исследования в области спиртоводных смесей, Москва, 1911, Изд. Моск. унив.
6. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Журн. физ. хим., **12**, 229/231, 1938.
7. А. Х. Борк, Журн. физ. хим., **8**, 723, 1936.

СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ОСНОВАНИИ КИНЕТИКИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

А. Х. Борк

Вопрос об адсорбционных свойствах каталитически активных поверхностей и об их кинетической однородности или неоднородности имеет большое значение в изучении кинетики гетерогенных каталитических реакций. Однако для этого важно знать адсорбционные свойства именно каталитически активных участков поверхности, на которых может протекать данная реакция, а не активной поверхности вообще.

В работе с О. А. Марковой [1] мы показали, что относительный адсорбционный коэффициент воды при дегидратации этилового спирта на окиси алюминия не изменяется с температурой. Независимость относительного адсорбционного коэффициента воды от температуры была мною доказана также при дегидрогенизации смесей этилового спирта с водой на меди [2]; в этом случае вода не принимает участия в реакции. На основании опытов А. А. Баландина и Ю. К. Юрьева [3] я показал [4] также, что относительный адсорбционный коэффициент ксилола при дегидрогенизации диметилциклогексана на никеле тоже не зависит от температуры (табл. 1).

Таблица 1

Реагирующее вещество	Прибавленное вещество	Катализатор	Температура, °C	Относительный адсорбц. коэффициент	Энергия активации, постоянная для 5 смесей; кал/моль	
Этиловый спирт	Вода	Cu	240°,0	0,40	10 900	А. Х. Борк [2]
» »	»	»	266°,5	0,40		
Диметилциклогексан	Ксилол	Ni/Al_2O_3	200°,0	1,0	15 600	А. А. Баландин и Ю. К. Юрьев [3]
» »	»	»	230°,0	1,0		
» »	»	»	250°,0	1,0		
» »	»	»	270°,0	1,0		
» »	»	»	285°,0	1,0		
» »	»	»	300°,0	1,0		
Этиловый спирт	Вода	Al_2O_3	329°,3	0,65	24 000	А. Х. Борк и О. А. Маркова [1]
» »	»	»	351°,0	0,64		
» »	»	»	368°,4	0,66		
» »	»	»	398°,0	0,66		

Из данного мною ранее [4] вывода следует, что если относительный адсорбционный коэффициент не изменяется с температурой, т. е. если

$$\frac{d \ln \alpha_2/\alpha_1}{dT} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT^2} = 0 \text{ или } \frac{d \ln \alpha_4/\alpha_1}{dT} = \frac{\lambda_1 - \lambda_4}{RT^2} = 0,$$

где α_2/α_1 и α_4/α_1 — относительные адсорбционные коэффициенты одного

из продуктов реакции (α_2/α_1) и постороннего, не участвующего в реакции вещества (α_4/α_1), λ_2 и λ_4 — соответствующие теплоты адсорбции, а λ_1 — теплота адсорбции исходного реагирующего вещества, то

$$\lambda_1 = \lambda_2 \quad \text{и} \quad \lambda_1 = \lambda_4.$$

Интересно, что равенство теплот адсорбции наблюдается независимо от численного значения α_2/α_1 (соответственно α_4/α_1); мы получили независимость от температуры для $\alpha_4/\alpha_1 = 0{,}4$; $\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}65$ и $\alpha_2/\alpha_1 = 1$ (табл. 1).

Независимость относительных адсорбционных коэффициентов от температуры обусловливает также равенство «истинной» и «кажущейся» энергий активации*, что и подтверждается опытом: «кажущиеся» энергии активации получились для всех пяти смесей равными между собой в каждой из трех изученных реакций и равными соответственным «истинным» энергиям активации.

Если, как это было в наших опытах, мы прибавляем к реагирующему веществу один из продуктов реакции или постороннее вещество, то молекулы прибавляемых веществ вообще распределятся по активным центрам различной активности, однако для изменения скорости реакции будет иметь значение занятие этими молекулами лишь тех центров, на которых может протекать реакция, — реакционных центров.

В случае чистого вещества все каталитически активные центры заняты реагирующим веществом, тогда как в случае смеси часть реакционных центров занята прибавленным веществом. При этом величина общей активной поверхности (центры, занятые реагирующим веществом плюс центры, на которых адсорбировалось прибавленное вещество) остается постоянной.

Число центров, на которых может протекать реакция, уменьшается вследствие занятия части их молекулами прибавленного вещества, причем эффект получается тот же, как если бы уменьшилась длина слоя катализатора, — энергия активации остается постоянной.

Равенство энергий активации, обусловленное независимостью относительного адсорбционного коэффициента от температуры, наблюдалось нами для различных по составу смесей. Это значит, что теплоты адсорбции реагирующего и прибавленного веществ во всем исследуемом температурном интервале должны быть равны друг другу для всех n смесей.

Так как константа скорости k постоянна для всех смесей при одной и той же любой температуре в данном температурном интервале и энергия активации Q постоянна для любой смеси, то в уравнении

$$k_0 = c \cdot e^{aQ},$$

выражающем экспоненциальную зависимость между константами уравнения Аррениуса [5, 6], коэффициент c и коэффициент распределения a будут постоянны для всех смесей и во всем температурном интервале.

Мы приходим таким образом к выводу, что молекулы прибавляемого вещества должны занимать каталитически активные центры так, чтобы коэффициент распределения a при всех смесях и при всех температурах оставался постоянным и чтобы теплоты адсорбции λ_1 и λ_2 (соответственно λ_4) реагирующего и прибавленного нереагирующего веществ были равны друг другу для всех смесей.

Это могло бы быть в том случае, если бы молекулы прибавленного вещества располагались на геометрически очерченной части общей не-

* Под «кажущимися» энергиями активации здесь подразумеваются энергии активации, рассчитанные по константам, содержащим относительные адсорбционные коэффициенты [1].

однородной поверхности катализатора, оставляя для реагирующих молекул остальную часть с таким же распределением каталитически активных центров, т. е. примерно так, как если бы, работая с чистым веществом, удалить часть катализатора. Такое предположение, конечно, совершенно невероятно и сразу же должно быть исключено.

Можно себе представить также, что молекулы смеси будут размещаться по центрам различной активности так, что реагирующие молекулы всегда, независимо от состава смеси будут занимать реакционные центры с одним и тем же распределением, что тоже маловероятно.

Результаты опытов и вытекающие из них следствия, однако, хорошо объясняются, если представить себе, что реакционная поверхность кинетически однородна, т. е. что каталитически активным является лишь незначительное число самых активных центров одного вида, с одинаковыми свойствами и нижней границей энергии активации, обладающих настолько доминирующим каталитическим действием по сравнению с остальными плохо катализирующими центрами, что эффект получается такой же, как если бы реакционная поверхность была однородной [5, 6].

Этот вывод подтверждается экспериментально найденной нами независимостью относительного адсорбционного коэффициента от величины активной поверхности катализатора в случае дегидратации этилового [1, 7] и изопропилового [8] спиртов на окиси алюминия и спиртоводных смесей [9] на меди (табл. 2).

Таблица 2

Реагирующее вещество	Прибавленное вещество	Катализатор		Относительный адсорбционный коэффициент	
			Вес или длина слоя		
Этиловый спирт . .	Вода	Cu	1 см	0,40	А. Х. Борк и
» » . .	»	»	4 см	0,40	М. И. Дарыкина [9]
» » . .	»	»	0,3 см	0,40	
» » . .	»	Al_2O_3	0,40 см	0,65	А. Х. Борк и
» » . .	»	»	1,23 г	0,66	О. А. Маркова [1]
» » . .	»	»	0,30 г	0,65	А. Х. Борк и А. А. Толстопятова [7]
Изопропиловый спирт	»	»	0,29 г	0,65	А. Х. Борк и А. А. Толстопятова [8]
» »	»	»	0,03 г	0,66	» »
Этиловый спирт . .	»	ThO_2	—	0,66	А. Х. Борк и
	»	»	—	0,64	О. А. Маркова [1]

Представление о такой квази-однородной каталитической реакционной поверхности согласуется также с применимостью к изученным нами реакциям уравнения [4], в основание которого при его выводе была положена изотерма Лэнгмюра, предполагающая, как известно, наличие однородной поверхности.

Особого рассмотрения требует установленный нами [1] экспериментально факт, что относительный адсорбционный коэффициент воды при дегидратации этилового спирта на окиси тория получается численно такой же, как для этилового и изопропилового спиртов на окиси алюминия.

Я не считаю, что это совпадение объясняется независимостью α_2/α_1 от природы катализатора вообще, и отношу его за счет одинакового механизма реакции на обоих химически различных катализаторах.

Исходя из равенства адсорбционных коэффициентов диметилциклогексана и ксилола при дегидрогенизации диметилциклогексана на никеле, доказанного мною [4, 10] на основании опытов Баландина и Юрьева [3], я показал [10], основываясь на опытах Зелинского и Баландина [11] и Баландина и Шуйкина [12], что адсорбционные коэффициенты циклогексана и метилциклогексана равны соответственно адсорбционным коэффициентам бензола и толуола.

Следовательно, в этих трех случаях относительные адсорбционные коэффициенты $\alpha_2/\alpha_1 = 1$. С другой стороны, Баландин и Брусов [13] получили при дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома относительный адсорбционный коэффициент бензола $\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}4$. Во всех этих случаях природа катализатора различна (платина, никель, окись хрома) и независимость относительного адсорбционного коэффициента ($\alpha_2/\alpha_1 = 1$) от природы катализатора в случае никеля и платины, вероятно, объясняется одинаковым механизмом реакции, как при дегидратации спиртов на окиси алюминия и окиси тория, тогда как в случае дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома ($\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}4$) следует предположить иной механизм реакции.

Баландин и Брусова [13] различают два вида каталитической дегидратации в зависимости от ориентации молекул по отношению к поверхности катализатора: 1) секстетную, плоскую ориентацию (никель, платина) и 2) дублетную, реберную ориентацию (окись хрома). Баландин [14] связывает эти представления с изменением коэффициента распределения активных центров. Он рассчитал на основании опытных данных для обоих видов дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана и диметилциклогексана значения $Q/\lg k_0 = \frac{1}{n}$ и нашел, что в случае плоской ориентации $Q/\lg k \approx 2 \cdot 10^3$, тогда как в случае дублетной ориентации $Q/\lg k_0 \approx 3 \cdot 10^3$.

Различие относительного адсорбционного коэффициента бензола ($\alpha_2/\alpha_1 = 0{,}4$) при дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома от равных между собой ($\alpha_2/\alpha_1 = 1$) относительных адсорбционных коэффициентов бензола, толуола и ксилола при дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана и диметилциклогексана на никеле или платине дает новое доказательство правильности концепции Баландина о плоской и реберной ориентации.

С другой стороны, равенство относительных адсорбционных коэффициентов в случае дегидратации спиртов на окиси алюминия и окиси тория подтверждает одинаковую ориентацию на кинетически однородной поверхности молекул по дублетному типу [8].

Выводы

На основании ранее опубликованного материала показано, что мономолекулярные реакции дегидрогенизации этилового спирта на меди, дегидрогенизации диметилциклогексана на никеле и дегидратации этилового и изопропилового спиртов на окиси алюминия протекают на кинетически однородной поверхности.

Независимость или зависимость относительных адсорбционных коэффициентов от природы катализатора объясняется одинаковым или соответственно различным механизмом реакции.

Кафедра химии
Строительного института
Моссовета

Поступила
3. IV. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Борк и О. А. Маркова, Журн. физ. хим., 22, 1381, 1948.
2. А. Х. Борк, Журн. физ. хим., 11, 109, 1938.
3. А. А. Баландин и Ю. К. Юрьев, Журн. физ. хим., 5, 398, 1934.
4. А. Х. Борк, Сборник работ по физической химии, изд. АН СССР, стр. 177, 1947.
5. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. (A), 108, 355, 1925.
6. Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетики, стр. 173—175, 1934.
7. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Журн. физ. хим., 12, 232, 1938.
8. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Журн. физ. хим., 12, 236, 1938.
9. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, Журн. физ. хим., 9, 329, 1937.
10. А. Х. Борк, Журн. физ. хим., 8, 719, 1936.
11. Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин, Известия АН СССР, стр. 29, 1929.
12. А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, Журн. физ. хим., 5, 707, 1934.
13. А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 18, 1936.
14. А. А. Баландин, Acta physicochim., 18, 72, 1943.

О ДВОЙНОМ ИОННОМ СЛОЕ НА ОКИСЛЕННОМ МЕТАЛЛЕ

А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер

Емкость двойного слоя для ртути [1], а также для гладкой поверхности свинца и таллия [2] составляет при отрицательном заряде металла 18—20 μF на 1 см² истинной поверхности, а при не очень большом положительном — 36μF/см². Эти данные относятся к металлическим поверхностям, на которых отсутствуют слои адсорбированного водорода или кислорода. Хотя исследования Фрумкина и Шлыгина [3] уже давно привели к выводу о существенном влиянии гидридных и окисных слоев на платине на поведение двойного слоя на ней и, в частности, на его емкость, почти нет работ, посвященных количественному исследованию этого влияния для других металлов. Вместе с тем вопрос этот представляет интерес, поскольку в последнее время выявилось значение нефазовых окислов в технически важном явлении пассивации металлов [4] и имеются указания на возможную связь пассивирующего действия адсорбированного кислорода с его влиянием на двойной слой [5].

Некоторые сведения о влиянии окисления металлов на емкость двойного слоя дает литература по анодному окислению таких металлов, как алюминий, тантал и др. [6], указывающая на снижение емкости соответствующих электродов в переменном токе по мере окисления. В этих случаях речь идет, однако, не об адсорбированном слое кислорода на металле, а о возникновении на нем толстых окисных пленок, являющихся фазами.

Интересные данные в этом направлении для ряда металлов были получены Скорчелетти [7], который обнаружил уменьшение емкости, измеряемой в переменном токе у различных металлических электродов, при воздействии на последние энергичных окислителей, например азотной кислоты, хроматов и др., и пытался использовать свои результаты для оценки толщины и пористости окисной пленки, а также скорости ее роста в этих условиях в толщину и ширину. Кабанов обнаружил уменьшение емкости свинцового электрода при потенциале образования сульфата свинца [7a].

В настоящей работе на примере никеля было количественно изучено влияние окисления металла на емкость двойного слоя.

Никелевый электрод в форме параллелепипеда (2,4 × 0,5 × 0,2 см) подвергался следующим обработкам: a) полировке до зеркального блеска с последующим прогревом при 500° С в атмосфере водорода, (b) травлению в соляной кислоте, с последующим прогреванием в водороде. После прогрева электроды охлаждались в токе водорода и быстро переносились через воздух в раствор 1N KOH, приготовленный из амальгамы калия и насыщенный водородом или азотом. Затем производились измерения емкости электрода в мостике с помощью переменного тока, частота которого менялась от 100 до 1000 герц (методика измерения см. [1,2], амплитуда колебаний потенциала электрода при измерении емкости +5mV или измерение перенапряжения на нем. Емкость этих электродов при обратимом водородном потенциале несколько понижается с частотой тока, но уже при 500 Hz достигает постоянного значения, почти не меняющегося с частотой и равного

22—27 μF на 1 см² видимой поверхности для гладкого и 60—70 μF для травленного никеля.

Несколько повышенные значения емкости при низких частотах связаны с существованием на никеле гидридной пленки [8]. Постоянное значение емкости, не зависящее от частоты, можно отождествить с емкостью двойного слоя на никелевом электроде. Отношение величин емкости двойного слоя на 1 см² видимой поверхности для полированного и гладкого никеля дает нам отношение их истинных поверхностей, которое оказывается на основе этих измерений порядка 3—3,5. Различие перенапряжений на обоих электродах составляет 60—70 mV. Однако если учесть различие в истинной поверхности обоих электродов, установленное здесь, то величины перенапряжений в действительности совпадут. Поскольку нулевая точка никеля лежит близко к нормальному обратимому водородному потенциалу [9], то при водородном потенциале в щелочном растворе никель заряжен отрицательно и емкость 1 см² его истинной поверхности должна составлять 18 μF. Отсюда истинная поверхность 1 см² полированного электрода составляет около 1,5 см², а травленного около 5 см². Величины эти, как будет видно из дальнейшего, возможно, несколько занижены.

Опыты по измерению емкости при различных потенциалах производились после тщательного удаления из раствора водорода путем продувания пузырьков азота. Измерения начинались с обратимого водородного потенциала, затем электрод подвергался анодной поляризации, причем записывалось количество электричества, пропущенное через электрод и, по мере сдвига потенциала, производились замеры емкости. После достижения достаточно анодных потенциалов направление тока меняли, и снова замерялись значения емкости при различных потенцалах.

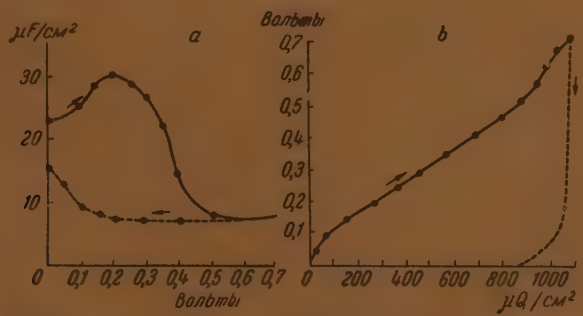


Рис. 1. *a* — кривые емкости полированного никелевого электрода в *N* KOH, снятые при анодной (сплошная) и катодной (пунктирная) поляризации. Кривые сняты при частоте 500 Hz. *b* — кривые заряжения, снятые на том же электроде током $1{,}22 \cdot 19^{-6}$ A / см² при анодной (сплошная) и катодной (пунктирная) поляризации

Ниже приведены некоторые данные для полированного электрода. На рис. 1, *a* нанесены кривые емкости в зависимости от потенциала при анодной (сплошная линия) и катодной (пунктирная) поляризации, на рис. 1,*b*) кривые „пропущенный заряд-потенциал" (кривые заряжения), снятые одновременно с первыми. На рис. 2,*a* приведены кривые емкости, снятые при трех частотах в более широком интервале потенциалов. Соответствующая кривая заряжения дана на рис. 2,*b* для анодной поляризации. На рис. 3,*a* и 3,*b* приведены прямые и обратные кривые емкости и заряжения, снятые дважды в интервале потенциалов от 0,0 до 0,3 V.

Из рис. 1 и 2 видно, что при 0,6—0,7 V емкость двойного слоя падает до 7—9 μF на см², т. е. становится значительно меньше емкости обычного двойного слоя. Это резкое уменьшение, очевидно, связано с появлением на поверхности металла адсорбированного кислорода в результате анодной поляризации. Как видно из обратных кривых, емкость несколько возрастает при возвращении от 0,6 к 0,0 V (рис. 1) или при возвращении от 1,3 к 0,0 V (рис. 2).

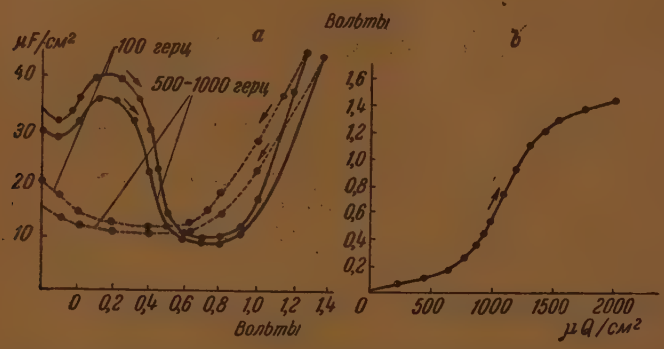


Рис. 2. *a* — кривые емкости полированного никелевого электрода в *N* КОН, снятые при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации при частоте 100, 500 и 1000 герц; *b* — кривая заряжения, снятая на том же электроде при анодной поляризации

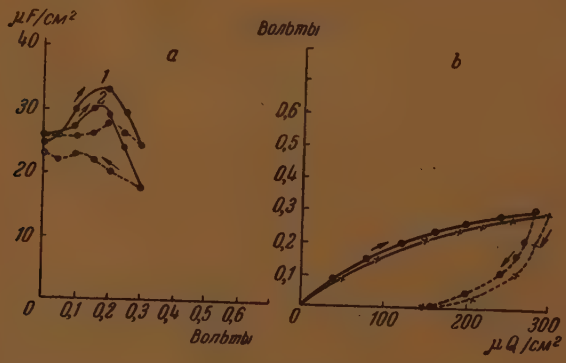


Рис. 3. *a* — кривые емкости полированного никелевого электрода в *N* КОН, снятые при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации токами: *1* — $1{,}22 \cdot 10^{-6}$ А / см² и *2* — $6{,}1 \cdot 10^{-7}$ А / см². Кривые сняты при частоте 500 Hz. *b* — кривые заряжения, снятые на том же электроде при анодной (сплошные) и катодной (пунктирные) поляризации

Таким образом, окисный слой, снижающий емкость двойного слоя, может сохраняться полностью или частично в условиях такого опыта при водородном потенциале. Однако при длительной катодной поляризации электродов большими плотностями тока удается почти полностью восстановить нормальное значение емкости.

По кривым заряжения можно оценить количество кислорода, вызывающее эти эффекты. Так, на рис. 1 емкость сохраняет нормальное

значение еще при 0,35 V и падает в 3 раза при переходе к 0,55 V. Поскольку количество электричества, затрачиваемое на сдвиг потенциала от 0,35 до 0,55 V, согласно кривой рис. 1,*b*, равно 330 μQ, то интересующее нас количество кислорода не превосходит $3{,}46 \cdot 10^{-9}$ эквивалентов на 1 см^2 видимой поверхности и, следовательно, способно покрыть менее половины истинной поверхности металла.

При обратном переходе от 0,6 V к 0,0 V на восстановление расходуется только 160 μQ, и при этом емкость возрастает почти в два раза. Общее количество кислорода, адсорбированное при потенциалах, соответствующих минимальной емкости, определить трудно, так как: 1) неизвестно, имеем ли мы при обратимом водородном потенциале поверхность, совсем свободную от адсорбированного кислорода; 2) кривая заряжения дает только суммарный заряд, расходуемый на удаление гидридной пленки, имеющейся на никеле при потенциалах, близких к водородному, и на окисление. По кривой рис. 2 этот заряд равен 832 μQ, и если бы он целиком расходовался на образование окисла, то последний мог бы покрыть поверхность металла и имел бы толщину, равную двум слоям решетки NiO. Однако такой расчет явно преувеличивает количество кислорода, необходимое для снижения емкости двойного слоя.

Так, по кривым катодной поляризации рис. 1, мы видели, что емкость возрастает в два раза в результате удаления с поверхности металла количества кислорода, эквивалентного всего 160 μQ. О незаконности такого расчета свидетельствуют и данные рис. 3. Действительно, из кривых заряжения рис. 3,*b* видно, что окисление металла начинается вблизи водородного потенциала, так как положительный заряд, введенный в металл при переходе от 0,0 до 0,3 V, не снимается целиком при обратном переходе к 0,0 V. Разность между длиной анодной и катодной кривыми заряжения, равная 163 μQ, эквивалентна количеству необратимо окислившегося металла; при каждом повторном снятии анодной и катодной кривой заряжения между их длинами сохраняется та же разность, и таким образом окисление металла прогрессирует с каждым циклом. Аналогичные явления неполного восстановления окислов, полученных при анодной поляризации железного электрода, наблюдались Розенцвейгом и Кабановым. Однако кривые рис. 3,*a* показывают, что это возрастающее окисление не приводит к значительному и необратимому уменьшению емкости. Так, после первого окисления количеством кислорода, эквивалентным 160 μQ, емкость при 0,0 V совсем не изменилась, после повторного окисления тем же количеством кислорода она снизилась при 0,0 V с 25 μF до 23 μF. Однако те же количества кислорода, попадающие на металл при более анодных потенциалах, снижают емкость, как было видно из рис. 1, в 3 раза. Это указывает, что снижение емкости двойного слоя при окислении зависит не только от количества кислорода, но и от характера его связи с металлом. Повидимому, окисление, идущее при более катодных потенциалах, по своему характеру приближается к анодному растворению, т. е. сопровождается отрывом атомов никеля от решетки и не меняет свойств поверхности металла. Окисление же при более анодных потенциалах приближается к процессу пассивации и, вероятно, сводится к внедрению атомов кислорода в решетку металла с образованием нефазового поверхностного окисла, который и влияет на поведение двойного слоя.

Интересно было выяснить влияние окисления молекулярным кислородом на емкость двойного слоя. Для этого полированный электрод после катодного восстановления выдерживался на воздухе в течение нескольких минут, после чего погружался в раствор, из которого кислород был удален пропусканием азота. При этом электрод принимал потенциал 0,6 V и имел емкость 5 μF. Для доведения потенциала до

значения 0,0 V потребовалось пропустить 260 μQ и при этом емкость возросла до 8 μF. В течение 30-минутной выдержки при этом потенциале емкость возросла до 15 $\mu F/см^2$; наконец, после катодной поляризации она возросла до нормального значения 23 $\mu F/см^2$. Таким образом, кислород, адсорбированный при длительной выдержке покрытого влагой никеля на воздухе, также снижает емкость двойного слоя, как и кислород, полученный при анодной поляризации до потенциала 0,6 V.

Снижение емкости двойного слоя при окислении металла небольшими количествами кислорода, установленное нами, указывает, что адсорбция кислорода приводит к увеличению расстояния между обкладками двойного слоя и тем самым уменьшает емкость последнего аналогично тому, как это наблюдалось бы при раздвижении обкладов плоского конденсатора. Это пояснено на рис. 4, где схема *a* соответствует обычному двойному слою, у которого расстояние d_1 между обкладками определяется радиусом иона, а схема *b* — двойному слою на окисленном металле с расстоянием d_2 между обкладками.

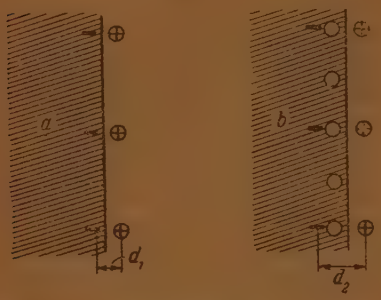


Рис. 4. Схематическое представление двойного электрического слоя на неокисленном (*a*) и окисленном (*b*) металле.

Незаштрихованные кружочки на схеме *b* изображают атомы кислорода, внедрившиеся в металл. Адсорбированный слой кислорода по этой схеме является как бы изолятором, не позволяющим сблизиться обкладкам двойного слоя. Внешне это аналогично схеме, которая применяется в литературе по отношению к емкости сильно окисленных электродов [6, 7]. Однако применение такой схемы к нефазовому окислу, в котором количества кислорода могут быть меньшими, чем количество поверхностных атомов металла, несколько меняет физические представления, лежащие в ее основе. Действительно, адсорбированный слой не может быть изолятором в обычном смысле слова. Это доказывается и простыми опытами, например катодным выделением водорода на окисленном никеле, идущим почти при тех же потенциалах, что и на неокисленном никеле. (Разность составляет несколько сантивольт.) Но при наличии электропроводности у этого слоя необходимо дать дополнительное обоснование схеме 4,*b*, так как при этом заряд металлической обкладки, очевидно, может расположиться у границы соприкосновения окисла с раствором, и в результате должен получиться двойной слой, не отличающийся от представленного на схеме 4,*a*, относящийся к неокисленному металлу.

Эта трудность отпадает, если мономолекулярный „окисел" по аналогии с обычными объемными окислами рассматривать как полупроводник с достаточно низкой концентрацией проводящих электронов. Хотя такой слой уже не будет изолятором, но в него и в равновесных условиях сможет войти лишь ограниченное количество зарядов, составляющих металлическую обкладку двойного слоя, остальные ее заряды расположатся в глубине металла, что и приводит к увеличению расстояния между обкладками двойного слоя.

В свете этих соображений можно истолковать повышение емкости, которое наблюдается на рис. 2 при переходе к еще более анодным потенциалам, например к 1,1 V, где емкость достигает 33 μF, или к 1,4 V, где она равна 70 μF, т. е. несколько превосходит емкость двойного слоя на положительно заряженной поверхности неокисленного металла. Весьма вероятно, что при таких высоких потенциалах начинается

постепенное превращение нефазового окисла никеля в его высшие окислы, которые, являясь также полупроводниками, обладают весьма хорошей электропроводностью, приближающейся к металлической [10], что и устраняет различие между двойным слоем на окисленном и неокисленном металле. Возможно, однако, что это увеличение емкости связано с уменьшением заряда двойного слоя вследствие приближения к нулевой точке окисленного никеля, которая по аналогии с нулевой точкой окисленной платины должна лежать приблизительно на 1 V положительнее, чем у неокисленного никеля, т. е. как раз в интервале потенциалов, где наблюдается подъем емкости. Для выяснения этого вопроса необходимы данные по влиянию концентрации щелочи на форму кривой емкости.

Снижение емкости двойного слоя при образовании на металле нефазовых окислов не является специфическим свойством никелевого электрода. Например, на травленной платине при потенциалах ее окисления емкость имеет значение 12—14 μF на 1 см² [11] видимой поверхности, повидимому, по той же причине. Однако связь этих низких значений емкости с адсорбцией кислорода не выступала для платины так отчетливо, поскольку окисная пленка в этом случае легко снимается при переходе к более катодным потенциалам, и это не позволяло сравнить значение емкости на окисленной и неокисленной платине при одном и том же потенциале, как это сделано здесь для никеля.

Как видно из приведенных данных, измерение емкости двойного слоя, комбинированное с измерением кривых заряжения, может явиться удобным методом исследования кинетики образования нефазовых окислов на различных металлах. Особый интерес в этом отношении представляют легко пассивирующиеся нержавеющие стали, на которых мы предполагаем в дальнейшем провести соответствующие исследования.

Эти данные указывают также, что при оценке величины истинной поверхности металла по емкости двойного слоя необходимо учитывать возможное окисление, снижающее величину емкости на 1 см² истинной поверхности. Последнее обстоятельство должно играть существенную роль при работе с рядом металлов. Возможно, что величины истинной поверхности, найденные нами для никеля, также несколько занижены вследствие неполного восстановления его поверхности в условиях наших опытов.

Выводы

1. Измерена емкость двойного слоя на полированном и травленном никелевом электроде в зависимости от потенциала и количества адсорбированного кислорода.

2. Емкость двойного слоя мало изменяется при анодном окислении электрода вблизи обратимого водородного потенциала. При переходе же от 0,3 до 0,6 V емкость уменьшается в три раза при адсорбции кислорода в количестве, которое может покрыть менее половины поверхности металла. Энергичная катодная поляризация окисленных электродов позволяет восстановить исходную емкость.

3. Уменьшение емкости двойного слоя при адсорбции кислорода объяснено на основе предположения об уменьшении концентрации электронов в наружном слое решетки металла, содержащем внедрившиеся атомы кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26. II. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурнин и Фрумкин, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
2. Борисова, Эршлер и Фрумкин, Журн. физ. хим., **22**, 925, 1948.
3. Фрумкин, Шлыгин. Известия АН СССР, 773, 1936.
4. Кабанов и Лейкинс, Журн. физ. хим., **20**, 995, 1946.
5. Эршлер, Журн. физ. хим., **18**, 131, 1944.
6. Гюнтершульце, Электролитические конденсаторы, 1938.
7. В. В. Скорчелетти, Труды конференции по коррозии металлов, **1**, 64.
7а Кабанов и Юдкевич, Журн. физ. хим., **13**, 813, 1939.
8. Деборин Г. А., Диссертация, Ин-т им. Карпова, 1941.
9. Луковцев, Левина, Фрумкин, Acta Physicochim, **9**, 321, 1939.
10. Кучинский и Эршлер, Журн. физ. хим., **20**, 539, 1946.
11. Розенталь, Долин и Эршлер, Журн. физ. хим., **19**, 605, 1945.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА
1. СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ВОПРОС О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Е. А. Каневский

Проблема абсолютного электродного потенциала возникла по существу одновременно с появлением самого понятия об электродном потенциале. Однако содержание и значение этой проблемы в различные периоды развития электрохимии было весьма различным. Поэтому вполне естественны неоднократно выраженные сомнения в том, что эта проблема имеет определенный смысл, или в том, что она может быть разрешена.

Такие сомнения могли казаться естественными, например, после появления известных работ Фрумкина и его сотрудников [1, 2], показавших, что «нулевые потенциалы», отвечающие максимумам электрокапиллярных кривых, у различных металлов не совпадают, т. е. что абсолютного нулевого электрода не существует. До появления этих работ проблема определения абсолютных электродных потенциалов казалась разрешимой чисто электрохимическим путем — путем применения «абсолютного нулевого электрода», у которого скачок потенциала металл—раствор равен нулю. Работы Фрумкина и его школы показали, что при такой постановке проблемы абсолютных электродных потенциалов она теряет смысл.

Тем не менее, как отметил Фрумкин еще в 1928 г. при обсуждении вопроса о смысле и содержании этой проблемы [3], с точки зрения электрохимии проблема абсолютного потенциала несомненно имеет определенное содержание. Этим содержанием мы считаем следующее:

1) Вопрос о распределении всей величины электродвижущей силы между отдельными скачками потенциала на границах раздела фаз.

2) Определение или вычисление абсолютных величин отдельных скачков потенциала на границах раздела фаз.

3) Определение или вычисление абсолютных электродных потенциалов, т. е. по существу теоретическое обоснование ряда напряжений.

Указанные три вопроса весьма тесно между собою связаны и являются поэтому различными частями одной проблемы *. Вопрос о распределении электродвижущей силы между отдельными скачками потенциала в значительной степени разрешен благодаря работам Фрумкина и других советских электрохимиков [4, 5]. Остальные вопросы до сих пор не разрешены.

В последние 20 лет было сделано много попыток дать термодинамическое решение проблемы абсолютного потенциала, причем почти во всех случаях был применен один и тот же метод — метод кругового

---

* Проблема Вольта, разрешенная Фрумкиным [6], имеет много точек соприкосновения с проблемой абсолютного потенциала, но это — различные проблемы.

процесса, одной из стадий которого является процесс электролитического разряда. Некоторые из этих работ, в особенности работы Гапона [7—8], если судить по вычисленным величинам электродных потенциалов, привели к разрешению проблемы, так как для ряда электродов вычисленные и экспериментальные электродные потенциалы отличаются друг от друга на постоянную величину для всего ряда напряжений, чего и следует ожидать при положительном решении вопроса. Но, несмотря на полученное согласие с экспериментальными данными, эти работы, как легко убедиться, ничего не дают для решения вопроса об абсолютной величине отдельных скачков потенциала; это заставляет предполагать наличие существенных ошибок в указанных работах, так как отдельные вопросы проблемы абсолютного потенциала настолько тесно между собою связаны, что решение одного из них не может не дать указаний для решения остальных.

С другой стороны, Фрумкин [9] выдвинул соображения, из которых следует, что работы подобного рода a priori не могут привести к решению проблемы определения абсолютного электродного потенциала. Главным из этих соображений является то, что работы подобного рода игнорируют существование контактного потенциала металл — раствор, а также скачка потенциала на границе раствор — вакуум. Недавно Плесков [10] в обзорной статье, посвященной влиянию растворителя на величину электродного потенциала, детально изложил соображения, из которых вытекает, что никакой расчет, основанный на термодинамических данных, не в состоянии дать абсолютных значений электродных потенциалов. При этом Плесков фактически отожествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Действительно, в большей части упомянутых термодинамических работ эти понятия также отожествляются, и в этом смысле возражения Плескова показывают, что подобным путем невозможно получить правильные результаты.

Нельзя, однако, не отметить, что между представлениями о природе электродного потенциала, развитыми Фрумкиным в ряде работ [1, 2, 4, 9 и др.], и мнением Плескова, выраженным в его работе [10], имеется коренное отличие, так как Фрумкин отнюдь не отожествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Все это показывает, что еще нет полной ясности в вопросе о сущности электродного потенциала. Вместе с тем очевидно, что нельзя дать решение проблемы абсолютного потенциала, опираясь на неправильное определение сущности электродного потенциала.

Задачей настоящей работы (первого сообщения) является рассмотрение вопроса о сущности электродного потенциала с точки зрения современных экспериментальных данных и обсуждение на основе этого принципиальной возможности вычисления абсолютного электродного потенциала.

Сущность электродного потенциала

Рассмотрим сначала исходные положения, принимаемые нами при определении сущности электродного потенциала.

1. Электродный потенциал — это экспериментальная величина, определяемая, как известно, путем измерения э.д.с элемента, одним из электродов которого является данный электрод, а вторым — электрод с известным относительным потенциалом. При вычислении электродного потенциала принимают, что электродвижущая сила равна разности электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \tag{1}$$

где E — электродвижущая сила*, ε_1 и ε_2 — электродные потенциалы двух электродов ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). Таким путем получены, в частности, нормальные электродные потенциалы, входящие в так называемый ряд напряжений. Поэтому мы принимаем (1) в качестве первого исходного положения.

2. Работы школы Фрумкина экспериментально доказали, что электродвижущая сила цепи, состоящей из двух электродов и не содержащей диффузионного скачка потенциала, неизбежно содержит, помимо скачков потенциала на границах обоих металлов с раствором, еще и скачок потенциала на общей границе металлов [4].

Поэтому мы принимаем в качестве второго исходного положения

$$E = {}_l\varphi_1 + {}_1\varphi_2 + {}_2\varphi_l = {}_2\varphi_l - {}_1\varphi_l + {}_1\varphi_2, \tag{2}$$

где индексы 1 и 2 обозначают металлы, l — раствор.

3. Электрическая работа, совершаемая электронами при прохождении через скачок потенциала на границе металлов, компенсируется работой, совершаемой вследствие различия химических потенциалов электронов в металлах.

Поэтому необходимо допустить, что переход электрона из одного электрода в другой в условиях равновесия не сопровождается совершением работы, т. е. что

$${}_1\alpha_2 = {}_1\varphi_2 \cdot \omega + \mu_1^{\omega} - \mu_2^{\omega} = 0, \tag{3}$$

где ${}_1\alpha_2$ — работа перехода электрона из одного электрода в другой, ω — заряд электрона, μ_1^{ω} и μ_2^{ω} — химические потенциалы электронов в металлах.

Это является третьим исходным положением.

На основании (3) мы можем переписать (2) в следующем виде

$$E = {}_2\varphi_l - {}_1\varphi_l + \frac{\mu_2^{\omega} - \mu_1^{\omega}}{\omega} = \left({}_l\varphi_1 - \frac{\mu_1^{\omega}}{\omega}\right) - \left({}_l\varphi_2 - \frac{\mu_2^{\omega}}{\omega}\right). \tag{4}$$

Если мы теперь сопоставим (4) и (1), то получим

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 &= {}_l\varphi_1 - \frac{\mu_1^{\omega}}{\omega} + \text{const}, \\ \varepsilon_2 &= {}_l\varphi_2 - \frac{\mu_1^{\omega}}{\omega} + \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{5$_0$}$$

Так как мы до сих пор рассматривали произвольные электроды, то вообще:

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^{\omega}}{\omega} + \text{const}. \tag{5}$$

Уравнение (5), согласно которому электродный потенциал и скачок потенциала металл — раствор не являются тождественными, имеет большое значение для понимания сущности электродного потенциала. В частности, согласно этому уравнению, в тех случаях, когда скачок потенциала металл — раствор ${}_m\varphi_l = 0$, величина электродного потенциала отнюдь не равна нулю, а определяется уравнением

* E — величина, не имеющая направления, вследствие чего целесообразно рассматривать ее как величину всегда положительную. Американские электрохимики приписывают E знаки + или —, это, однако, не связано с сущностью э.д.с, а является условным обозначением, не нашедшим признания в СССР и ряде других стран.

$$\overset{\circ}{\varepsilon} = -\frac{\mu_m^\omega}{\omega} + \text{const}. \qquad (5)_1$$

Этот вывод находится в согласии с уже частично упоминавшимися экспериментальными данными Фрумкина и других советских электрохимиков [1, 2, 5, 11, 12].

Нам необходимо теперь остановиться на вопросе о связи между электродным потенциалом и работой выхода электрона из металла. Известно, что в этом вопросе издавна существовали две противоположные точки зрения*. «Химические» теории электродного потенциала не оставляли никакого места в электрохимии для представлений о работе выхода электрона из металла. Напротив, ряд физиков и физико-химиков, начиная с Вольта, игнорировал значение скачков потенциала металл—раствор в возникновении электродвижущей силы. Возрождение этой чисто физической теории возникновения э.д.с имело место в некоторых современных работах. Уравнение (5) является выражением того синтеза справедливых положений этих теорий, который был дан Фрумкиным. Естественно, мы должны ожидать, что на основе уравнения (5) можно четко определить значение и место работы выхода электрона из металла в теории электродного потенциала.

Если мы примем, что электрон переносится в точку, в которой его химический потенциал равен нулю, то получим очевидное уравнение:

$$_m\alpha_0^\omega = \mu_m^\omega + {}_m\varphi_0 \cdot \omega, \qquad (6)$$

где $_m\alpha_0^\omega$ — работа выхода электрона из металла.

Из (6) следует:

$$\frac{\mu_m^\omega}{\omega} = \frac{_m\alpha_0^\omega}{\omega} - {}_m\varphi_0. \qquad (7)$$

Подставим эту величину из (7) в (5), тогда:

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{_m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const}. \qquad (8)$$

Если уравнение (5) показывает, что электродный потенциал и скачок потенциала метал—раствор не тождественны, то уравнение (8) показывает, что электродный потенциал не может быть сведен к сумме скачков потенциала на границах раздела фаз**, но включает также работу выхода электрона из металла, отнесенную к заряду электрона.

Электродные потенциалы в уравнении (1), а следовательно, и во всех дальнейших уравнениях,— величины относительные, зависящие от выбора условного нулевого электрода. В связи с этим наличие константы в уравнениях (5) и (8) является естественным. Если мы теперь напишем для электрода, потенциал которого условно принят равным нулю:

$$\varepsilon_0 = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{_m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const} = 0, \qquad (8)_0$$

* Превосходное изложение этого вопроса дано Темкиным [6].

** В этом существенное отличие между отдельным электродным потенциалом и электродвижущей силой.

то значение константы будет определено уравнением:

$$\text{const} = -\left[{}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m^{2\omega}_0}{\omega}\right]_0, \tag{9}$$

где индекс нуль у квадратных скобок означает, что все величины должны быть взяты для данного «нулевого» электрода.

Если мы теперь рассмотрим величины, стоящие в правой части уравнения (9), то должны будем притти к выводу, что уравнение (9) определяет абсолютную величину константы в уравнениях (5) и (8), так как все слагаемые правой части уравнения (9) — величины абсолютные. Так как, с другой стороны, все величины, определяющие электродный потенциал в уравнении (8) и константу в уравнении (9), имеют один и тот же характер, то мы имеем основание положить:

$$\text{const} = -\left[{}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m^{a^\omega_0}}{\omega}\right]_0 = -\varepsilon^0_a, \tag{9$_1$}$$

где ε^0_a — есть абсолютный потенциал условного нулевого электрода.

Тогда уравнение (8) можно переписать в виде:

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m^{a^\omega_0}}{\omega} - \varepsilon^0_a \tag{8$_1$}$$

или

$$\varepsilon + \varepsilon^0_a = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m^{a^\omega_0}}{\omega} = \varepsilon_a, \tag{10$_1$}$$

где ε_a — есть абсолютный потенциал электрода.

Уравнение $(10)_1$ соответствует очевидному уравнению:

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon^0_a. \tag{8$_2$}$$

Таким образом, на основе применения трех исходных положений, правильность которых не вызывает сомнений, мы получили определение абсолютного электродного потенциала, выражаемое уравнением $(10)_1$, или, что то же самое, уравнением:

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m - \frac{\mu^\omega_m}{\omega}. \tag{10$_2$}$$

Следует указать, что не случайно абсолютный потенциал электрода согласно $(10)_2$ состоит из двух слагаемых,— это заключено в самой природе электродного потенциала. В самом деле, при любом электролитическом разряде на электродах имеют место два процесса: 1) переходы ионов из металла в раствор, 2) переходы электронов из одного электрода в другой электрод. Естественным выражением этого является уравнение $(10)_2$.

Итак, мы можем дать два эквивалентных определения абсолютного электродного потенциала.

Абсолютный электродный потенциал определяется суммой абсолютной величины скачка потенциала раствор—металл и химического потенциала электрона в металле, отнесенного к абсолютной величине заряда электрона.

Абсолютный электродный потенциал определяется суммой скачков потенциала на границах раздела фаз (раствор-металл и металл-вакуум) и работы выхода электрона из металла, отнесенной к абсолютной величине заряда электрона.

Относительный электродный потенциал, как и следовало ожидать, при любом определении абсолютного электродного потенциала, есть не что иное, как разность абсолютных потенциалов данного и условного нулевых электродов.

О возможности вычисления абсолютных электродных потенциалов

Из трех слагаемых правой части уравнения:

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m a_0^{\omega}}{\omega} \qquad (10)_1$$

величины первых двух в настоящее время неизвестны. Поэтому непосредственно на основе уравнения $(10)_1$ нельзя определить величину абсолютного электродного потенциала. Это же относится и к уравнению $(10)_2$. Однако нетрудно показать, что все величины уравнения $(10)_1$ можно заменить другими величинами, о которых имеются более точные данные *.

Напишем известное уравнение для контактного потенциала металл — раствор:

$${}_mV_l = {}_m\varphi_l - {}_m\varphi_0 + {}_l\varphi_0, \qquad (11)_1$$

откуда

$${}_l\varphi_m = -{}_mV_l - {}_m\varphi_0 + {}_l\varphi_0. \qquad (11)_2$$

Подобно тому, как контактный потенциал между двумя металлами в вакууме определяется разностью работ выхода электрона из металлов, контактный потенциал

$${}_mV_l = \frac{{}_l\alpha_0^i - {}_m\alpha_0^i}{zq}, \qquad (12)$$

где ${}_l\alpha_0^i$ — работа выхода иона из раствора в вакуум,

${}_m\alpha_0^i$ — работа выхода иона из металла в вакуум,

q — заряд одновалентного иона ($q = -\omega$),

z — число зарядов иона.

Теперь на основании $(11)_2$ и (12) мы можем переписать $(10)_1$ в виде:

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m\alpha_0^i - {}_l\alpha_0^i}{zq} - {}_m\varphi_0 + {}_l\varphi_0 + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m a_0^{\omega}}{\omega}$$

или

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m\alpha_0^i - {}_l\alpha_0^i}{zq} + {}_l\varphi_0 - \frac{{}_m a_0^{\omega}}{\omega}. \qquad (13)$$

Так как в дальнейшем нам будет удобно относить все величины к одному молю, то целесообразно переписать (13) в виде:

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m a_0^i - {}_l a_0^i}{zF} + {}_l\varphi_0 + \frac{{}_m a_0^{\omega}}{F}, \qquad (13)_1$$

где ${}_m a_0^i$ — работа выхода одного моля ионов из металла в вакуум, ${}_l a_0^i$ — работа выхода одного моля ионов из раствора в вакуум, ${}_m a_0^{\omega}$ —

---

* В дальнейших рассуждениях этого раздела мы в значительной степени основываемся на работе Плескова [10].

работа выхода N (число Авогадро) электронов из металла в вакуум *. Очевидно, работа выхода одного моля ионов из металла в вакуум

$$ {}_m a_0^i = \sigma + zF \cdot \Sigma I - {}_m a_0^\omega \cdot z, \tag{14} $$

где σ — молярная энергия сублимации одного моля атомов металла в вакуум, ΣI — суммарный потенциал ионизации сублимированных атомов до получения ионов, имеющих z положительных зарядов. Третий член (14) появляется вследствие того, что необходимо возвратить в металл электроны, освободившиеся при ионизации атомов металла.

С другой стороны, работа выхода одного моля ионов из раствора в вакуум равна реальной энергии гидратации, взятой с обратным знаком:

$$ {}_i a_0 = - A_p = - (A_x + {}_0\varphi_i \cdot zF), \tag{15} $$

где A_p — реальная энергия гидратации, A_x — химическая энергия гидратации.

Теперь мы можем переписать уравнение $(13)_1$ в виде

$$ \varepsilon_a \frac{\sigma + zF \cdot \Sigma I - {}_m a_0^\omega \cdot z + A_x + {}_0\varphi_i \cdot zF}{zF} + \frac{{}_m a_0^\omega}{F} - {}_0\varphi_i $$

или

$$ \varepsilon_a = \frac{\sigma}{zF} + \Sigma I + \frac{A_x}{zF}. \tag{16$_0$} $$

Из трех слагаемых левой части уравнения $(16)_0$ для первых двух имеются точные экспериментальные данные. Совершенно другое положение в отношении величины химической энергии гидратации. Известно, что эта величина в настоящее время не может быть непосредственно определена экспериментальным путем. Ее вычисление из экспериментальных данных может быть произведено только на основе более или менее произвольных допущений о величине химической энергии гидратации одного из ионов или не менее произвольных допущений о соотношении энергий гидратаций каких-либо двух ионов. Второй метод определения величины A_x — это вычисление на основе определенных допущений о механизме гидратации. Таким образом данные для A_x не могут быть получены чисто термодинамическим путем. Если же мы заменим в уравнении $(16)_0$ величину A_x реальной энергией гидратации

$$ \varepsilon_a = \frac{\sigma + A_p}{zF} + \Sigma I - {}_0\varphi_e, \tag{16$_1$} $$

то в уравнении появится скачок потенциала раствор — вакуум, величина которого в настоящее время неизвестна **.

---

* До сих пор мы во избежание недоразумений не делали никаких допущений о знаках величин, стоящих в уравнениях, так как, строго говоря, знаки, которые следует приписать отдельным скачкам потенциала, еще не известны. В уравнении $(13)_1$ мы переменили знак у одного из слагаемых, так как заряд электрона — величина заведомо отрицательная, а число Фараден — число положительное.

** Легко показать, что, если мы подставим в уравнение $(16)_0$ или $(16)_1$ вместо ε_a его значение согласно $(10)_1$ и определим величину ${}_m\varphi_i$, то получим уравнения, из которых Плесков наряду с правильными выводами сделал ошибочный вывод о необходимости знать при вычислении абсолютного потенциала величину скачков потенциала на границах раздела фаз.

Итак, мы на основе обсуждения вопроса о возможности вычисления абсолютных электродных потенциалов пришли к следующим выводам:

1) это вычисление не может быть выполнено чисто термодинамическим путем, так как неизвестна величина химической энергии гидратации иона.

2) точность вычисления абсолютных электродных потенциалов определяется точностью вычисления или определения величин химической энергии гидратации ионов;

3) если величина химической энергии гидратации известна, то для вычисления абсолютного потенциала нет никакой необходимости знать величины отдельных скачков потенциала на границах раздела фаз.

Основные выводы

1. Показано, что электродный потенциал

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^\omega}{\omega} + \text{const} = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const},$$

где ${}_l\varphi_m$ — скачок потенциала раствор—металл, μ_m^ω — химический потенциал электрона в металле, ω — заряд электрона, ${}_m\varphi_0$ — скачок потенциала металл—вакуум, ${}_m\alpha_0^\omega$ — работа выхода электрона из металла.

2. Показано, что абсолютный потенциал электрода

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^\omega}{\omega} = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega}$$

и

$$\text{const} = -\left[{}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega}\right]_0 = -\varepsilon_a^0,$$

где ε_a^0 — абсолютный потенциал условного нулевого электрода.

3. Показано, что:

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma + A_x}{zF} + \sum I,$$

где σ — молярная энергия сублимации металла, из которого состоит электрод, ΣI — суммарный потенциал ионизации атома до валентности z, A_x — молярная химическая энергия гидратации.

Государственный институт редких
и малых металлов
Москва

Поступила
12. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, А. Городецкая. Z. Phys. Chem., **136**, 215, 451, 1928.
2. А. Фрумкин, Ф. Сервис, Журн. физ. хим., **1**, 52, 1930.
3. Электрические и электрохимические свойства металлов, вып. 24, 234, 1928.
4. А. Фрумкин, Известия АН СССР, ОХН, **3**, 231, 1945.
5. П. Ребиндер, Е. Венстрем. Журн. физ. хим., **19**, 1, 1945.
6. М. Темкин, Известия АН СССР, ОХН, **3**, 235, 1946. (Приведена библиография).
7. Е. Гапон, Журн. физ. хим. **20**, 1025, 1946.
8. Е. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 1209, 1946.
9. А. Фрумкин, J. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.
10. В. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.
11. С. Карпачев. А. Стромберг, Журн. физ. хим., **17**, 1, 1943.
12. С. Карпачев. А. Стромберг, Журн. физ. хим., **18**, 47, 1944.

ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ И ФАЗЫ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА. I

Б. Ф. Ормонт

В неорганической химии выдающуюся роль сыграли законы эквивалентов и кратных отношений (Дальтон), в соответствии с которыми химические соединения должны иметь не только постоянный состав (Пру), но и атомные концентрации, измеряемые целыми числами.

В 1902—1914 гг. основатель физико-химического анализа Н. С. Курнаков обратил внимание на особый характер диаграмм состояния в некоторых системах, свидетельствующий о возникновении особых бертоллидных [1, 2, 3] фаз, лишенных (в отличие от «дальтонидов» сингулярных точек на линиях свойств (например β-фаза системы Pb — Tl) и имеющих переменный состав.

Школа Н. С. Курнакова проделала весьма ценную в научном и практическом отношении работу, посвященную исследованиям природы таких фаз.

В работе 1943 г. [4] Н. В. Агеев и Е. С. Макаров рассмотрели вновь вопрос «о взаимоотношении между дальтонидными и бертоллидными фазами в металлических системах»,... «в рамках диаграмм состав — свойство», на основании современных работ, использовавших, в частности, рентгенографические методы. Агеев и Макаров подчеркивали, что «все изученные бертоллидные фазы основаны на определенных химических соединениях, идеальный состав которых не лежит в пределах однородности данной фазы, а лежит вблизи нее в двухфазовой области». Поэтому авторы считали бертоллид частным случаем существования дальтонидных фаз, «когда состав соединения, на котором основана фаза, не попадает в область ее однородности».

Новая сводка результатов была опубликована и в другой интересной статье В. И. Михеевой [5].

В статье в числе других выводов сделано весьма важное обобщение: «Бертоллиды являются твердыми растворами нестойких соединений тяжелых металлов 3—5 групп нечетных рядов периодической системы, а также металлов железной группы и алюминия, обладающих способностью как к металлическому, так и ковалентному типу связи».

Все эти выводы вытекают из типа диаграмм состояния соответствующих систем. Они сильно ограничивают область существования бертоллидных фаз. С нашей точки зрения, эти ограничения касаются лишь частного случая — «бертоллидов в узком смысле слова». Нам кажется, что структурные, кинетические и энергетические факторы, почти не принятые во внимание в цитированных работах (см. выше), требуют иного подхода к этой важнейшей проблеме химии. Опираясь на современные представления о механизме возбуждения валентности при образовании молекул (правило Гунда и др.) и учитывая характерные особенности кристаллической решетки, вытекающие из зонной теории и теории реальных кристаллов, мы считаем целесообразным пересмотреть вопрос о возможном составе и строении химических соединений и условиях возникновения дальтонидов и «бертоллидов в широком смысле слова» (т. е. соединений переменного состава с дробными соотношениями атомных концентраций).

Нашу точку зрения мы сформулируем следующим образом:

1. Дальтонидный или бертоллидный характер соединения определяется не только химическим характером образующих его атомов, но и агрегатным состоянием вещества. Во многих случаях последнее играет даже решающую роль, меняя характер силового поля, которое формирует состав и структуру вещества.

2. Химические соединения (и простые вещества), находясь в парообразном состоянии, т. е. в виде молекул, должны иметь в соответствии с механизмом возбуждения валентности, как правило, состав (плотность пара), который подчиняется дальтонидным соотношениям (атомные концентрации характеризуются целыми числами).

Примерами могут служить HCl, CCl_4, PCl_3, PCl_5, SF_6, CO, CO_2 $AsN_{газ}$ и др. Если анализ химического состава смеси (или ее плотности) дает дробные соотношения — это обусловливается, как правило, наличием нескольких сортов молекул в разных концентрациях:

$$x(PCl_5) + y(PCl_3) + z(Cl_2);\ x(S_8) + y(S_4) \text{ и т. д.}$$

3. Химические соединения (и простые вещества), образуя реальный кристалл, как правило, приобретают возможность менять соотношение концентрации как основных атомов (слагающих вещество), так и примесей, а, кроме того, очень часто бывают вынуждены изменять состав структурных узлов и являются бертоллидами в широком смысле слова *.

Степень колебания соотношения атомных концентраций зависит:

a) от характера химической связи, b) от характера структурных узлов и типа решетки, c) косвенно от температуры и давления. В очень большой мере она определяется генетическим типом кристалла, т. е. условиями его возникновения и существования [8].

В частности, если кристалл обладает молекулярной решеткой, соотношения концентраций основных атомов, например в [CCl_4], могут оставаться дальтонидными, тогда как соотношения концентраций основных атомов, с одной стороны, и примесей,— с другой, оказываются, естественно, бертоллидными (например [CCl_4 + примесь бензол]). В случае типичных ионных кристаллов соотношения концентраций основных атомов K : A также имеют тенденции быть дальтонидными в той мере, в какой (выражаясь в терминах, вытекающих из предельно электростатической модели) в веществе $K_x^{p+} A_y^{q-}$ отношение зарядов ионов $\frac{q}{p}$ является целым числом $\left(\text{ибо из формулы вещества вытекает, что } \frac{x}{y} = \frac{q}{p}\right)$. В связи с этим, например, образуются соединения типа CaF_2 или NaF с отношением индексов $x : y$ весьма близкими к 2, соответственно 1. Электростатический, в основном, характер связи сильно затрудняет попадание анионов в решетку катионов (и наоборот), с образованием структур замещения и дробных коэффициентов. Образование структур вычитания за счет удаления части ионов только одного знака также тормозится требованием электрической нейтральности целого.

(Впрочем, не следует полагать, что подобные явления в типично ионных кристаллах не могут вообще иметь место, хотя бы в весьма малой мере. Например, с удалением части атомов одного сорта должно иметь место перераспределение электронной плотности в кристалле, как целом.)

---

* Охватывая не только термодинамически стабильные, но и метастабильные формы.

В какой мере эти тенденции реализуются, зависит от индивидуальных свойств системы. Ибо если, например, характер связи становится более ковалентным или более металлическим, например в FeO или FeS, VN или TiN (а такие случаи наиболее распространены), то атомы могут занимать отведенные для них в решетке узлы не полностью и не в строгом порядке; требование целочисленности отношения атомных концентраций уже не вытекает из наличия в решетке ионов. Сохранение до сих пор в химии, в том числе в учебниках без надлежащих оговорок, формул типа FeO, CuO, CuS, CuJ, V_2S_5, VN является вредным консерватизмом, искажающим действительный состав фаз, ибо в последних становятся возможными и наблюдаются многочисленные виды дефектов первого рода, а с ними и различные дробные соотношения коэффициентов x и y, характеризующих основной состав вещества. В ряде случаев соотношение $x:y$ диктуется значениями электронной концентрации в духе представлений зонной теории [7].

Если до сих пор устанавливались границы существования бертоллидов (в узком смысле слова), то с нашей точки зрения одной из важнейших задач химии в ближайшие годы является установление границ существования дальтонидных соединений (фаз) в кристаллах.

В разных модификациях одного и того же вещества, например αMn_xS_y (тип NaCl), βMn_xS_y (тип сфалерита), γMn_xS_y (тип вюрцита), в общем случае должен проявляться разный характер связи и, следовательно, по нашему мнению, существуют условия для разных значений соотношения индексов $x:y$, которое в данном примере в первом приближении равно 1 (MnS).

4. Таким образом, образование дальтонидов должно наблюдаться, как правило, у веществ, находящихся в парообразном и газообразном состояниях (и отчасти — в виде молекулярных и типично ионных кристаллов).

Образование бертоллидов в широком смысле слова, т. е. соединений переменного состава с дробными отношениями атомных концентраций, должно наблюдаться, как правило, в реальных кристаллах (особенно не имеющих молекулярной или чисто ионной решетки). Степень колебания концентраций зависит от условий возникновения кристалла и характера связи в последнем.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория комплексных и твердых соединений
Москва

Поступила
4. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Избранные работы. ОНТИ, 1940.
2. Н. С. Курнаков, Z. Phys. Chem., 83, 500, 1913.
3. Н. С. Курнаков и В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ч. хим, № 2, стр. 259, 1937.
4. Н. В. Агеев и Е. С. Макаров, Журн. общ. химии, 13, 242, 1943.
5. В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ч. хим., вып. 6, стр. 396, 1944.
6. Б. Ф. Ормонт, Успехи физич. наук, 16, 1001, 1936.
7. H. Jones, Proc. Roy. Soc., A. 144, 222, 1934; S. Konobeewski, Ann. d. Phys., 26, 97, 1936; С. Т. Конобеевский, Учен. записки МГУ, 74, 13, 1944; Seitz, Modern Theory of Solids, 1940.

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ М. ТЕМКИНА «ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНОВ ВОДОРОДА»

Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948

На стр. 1082 строку 7 снизу следует читать:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta,m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi,m} + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi}\right)_{T,m} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{\eta,m}. \quad (4)$$

На стр. 1083 строку 8 сверху следует читать:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta,m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi,m} - \frac{\alpha F}{RT}\left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m,$$

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. П. Шорыгин

При исследовании колебательных спектров ароматических соединений, в которых кратные связи замещающих групп сопряжены с бензольным кольцом, наблюдается характерное снижение валентных частот замещающих групп по сравнению с аналогичными алифатическими соединениями. Это относится в особенности к частотам электроотрицательных групп CO, CN, NO_2 и т. п. Так, например, частота карбонильной группы у ацетофенона на 27 $см^{-1}$ ниже, чем у ацетона, а частота группы CN бензонитрила на 23 $см^{-1}$ ниже, чем у ацетонитрила.

В то же время частоты карбонильной, нитрильной и нитрогрупп в гомологических рядах кетонов, нитрилов и нитропарафинов отличаются большим постоянством. Удлинение цепи насыщенных углеродных атомов, ее разветвление и даже образование циклов очень мало отражается на частотах упомянутых групп. Это видно, например, из данных табл. 1, где приведены частоты нитрильной группы ряда цианидов. Эти данные заимствованы из литературы (за исключением цифр, отмеченных звездочкой *) и, как обычно, не отличаются особенно большой точностью; поэтому можно сказать, что различия между частотами лишь незначительно превышают возможную ошибку опыта. Сходные соотношения наблюдаются и в ряде нитросоединений; частоты валентного симметричного и валентного антисимметричного колебаний нитрогруппы, лежащие в области 1350 и 1550 $см^{-1}$, мало подвержены влиянию изменений в строении

Таблица 1

Соединение	Частота	Соединение	Частота
Метилцианид	2251,5*	Циклогексилцианид	2240
Этилцианид	2247*	Бензилцианид	2250
Бутилцианид	2246*	$CN\cdot(CH_2)_3\cdot CN$	2246
Изопропилцианид	2244	$CN\cdot(CH_2)_4CN$	2247*

углеводородного радикала. Это обстоятельство свидетельствует о том, что атомы, присоединенные к группировкам $C\cdot CN$ и $C\cdot NO_2$, принимают лишь второстепенное участие в упомянутых колебаниях. Тем не менее введение ароматического кольца или других групп, с которыми имеет место сколько-нибудь значительное взаимодействие, приводит к заметному искажению спектра комбинационного рассеяния света.

Частота симметричного колебания нитрогруппы у нитробензола снижена по сравнению с частотой нитрометана на 35 $см^{-1}$, а различие в частотах антисимметричных колебаний составляет 30 $см^{-1}$. Последнее обстоятельство особенно интересно потому, что, как показал Б. Степанов, частоты антисимметричных колебаний разветвленных групп отличаются большей независимостью от конфигурации остальной части молекулы. Снижение частоты антисимметричного валентного колебания и приблизительное сохранение величины расщепления частот нитрогруппы у нитробензола вполне соответствует предположению о том, что искажение

спектра вызвано преимущественно уменьшением жесткости самих связей N — O, а не появлением или усилением неравноценности обеих связей N — O, или искажением валентного угла O — N — O, или изменением конфигурации остальной части молекулы.

Сравнение смещений полос ($\Delta\nu$) валентных колебаний CO, CN и других групп при введении бензольного кольца вместо алифатического радикала и соответствующих изменений дипольных моментов ($\Delta\mu$), сделанное в табл. 2, подтверждает эти выводы.

Таблица 2

Соединение	Связь	$\Delta\nu$	$\Delta\mu$ (D)
Галоидный бензил	C—Hal	> 0	0
Стирол	C=C	—10	0
Фенилацетилен	C≡C	— 6	0
Ацетофенон	C=O	—27	0,4
Бензальдегид	C=O	—24	0,45
Бензоилхлорид	C=O	—40	0,55
Бензилиденметилимин	C=N	—20	—
NN′-дифенилацетамидин *	N=C	—28	—
Бензонитрил	C≡N	—23	0,45
Нитробензол	$N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	—36	0,7

* По данным Д. Н. Шигорина

Из данных табл. 2 видно соответствие между аномалиями в дипольных моментах и снижением частот, которое не нарушается различиями в конфигурации замещающих групп (линейная, изогнутая, разветвленная) и в жесткости связей в этих группах, соответствующих полуторным, двойным и тройным связям.

Тот факт, что большое снижение частот наблюдается только в тех случаях, где имеет место сильное взаимодействие с бензольным кольцом, подтверждает мнение о том, что снижение частот связано не с изменением конфигурации углеводородного радикала и жесткости связей в нем, а прежде всего с изменением свойств самих связей N — O, C≡N, C=O. По ориентировочной оценке снижение жесткости связи C≡N в бензонитриле (по сравнению с ацетонитрилом) должно составлять около сотой доли.

Введение второго заместителя в пара-положение в молекулы нитробензола, бензонитрила и т. п. заметно отражается на частотах первой замещающей группы; при этом характер влияния вводимого заместителя определяется не жесткостью связей и не массой заместителя, а степенью его электроположительности.

В табл. 3 сопоставлены смещения частот карбонильной, нитрильной и нитрогрупп (валентное симметричное колебание) под влиянием введения различных заместителей в пара-положение. Цифры в табл. 3 означают смещения частот раман-линий в см$^{-1}$ ($\Delta\nu$) в сторону увеличения (+) или в сторону уменьшения (—) по сравнению с соответствующими монозамещенными (нитробензолом, бензонитрилом, бензойноэтиловым эфиром, бензоилхлоридом). Частоты, отмеченные знаком*, измерены нами (с точностью $\pm$ 1 см$^{-1}$), причем измерения производились с веществами, растворенными в индифферентных растворителях (кроме двух случаев, о которых будет сказано ниже). Остальные цифры получены путем усреднения данных различных авторов и имеют точность порядка $\pm$ 3—5 см$^{-1}$ (Знаком** отмечена цифра, относящаяся к соответствующему кетону.)

Таблица 3

Пара-производные $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$

Y \ X	Δν NO₂	Δν CN	Δν COCl	Δν COOR	Δν CHO	J	Δμ (D)	$K_{H,\ 15000}$
NO_2	+9*	+5	+4	+4	+11	—	—	6
CN	+4	—	—	—	—	—	—	4
COCl	+6	—	+13	—	—	—	—	—
COOR	+2	—	—	+7	—	—	—	—
CHO	−1*	—	—	—	—	900	0	—
$HCl \cdot NH_2$	+3*	—	—	—	—	<1000	—	
H	0	0	0	0	0	900	0	1
Cl	−1*	+4	+4	0	+2	1200	+0,2	1,6
Br	+3	+2	+1	−1	—	1200	+0,2	1,6
CH_3	−4*	+1	+2	−2	−5	1300	+0,1	0,7
OCH_3	−4*	−4	−1	−8	−10	4000	+0,5	0,5
OH	−6*	—	—	−10	−23	4000	+0,7	0,5
NH_2	−13*	—	—	−22*	−24**	20000	+0,9	0,3
$\overline{O}$	−58*	—	—	—	—	—	—	—

В трех последних столбцах табл. 3 приведены: данные об интенсивности [1] полосы валентного симметричного колебания нитрогруппы у соответствующих производных нитробензола, отклонения величины дипольного момента этих производных от данных расчетов по аддитивной схеме (основанных на результатах измерений дипольных моментов монопроизводных бензола) и константы диссоциации соответствующих производных бензойной кислоты (для наглядности константа диссоциации бензойной кислоты принята за условную единицу). Константы диссоциации и дипольные моменты—по литературным данным. Сравнение всех этих данных делает очевидным соответствие в изменениях различных параметров.

Введение электроотрицательных заместителей приводит в большинстве случаев лишь к небольшому повышению рассматриваемых частот, которое, возможно, связано с тем, что две группы мешают друг другу во взаимодействии с бензольным кольцом; электроположительные радикалы (OH, OR, NH_2), напротив, снижают частоты, причем снижение достигает 15—25 $см^{-1}$. Так, частота C=O у *p*-аминоацетофенона на 24 $см^{-1}$ ниже, чем у ацетофенона, а снижение частоты нитрогруппы у *p*-нитроанилина составляет 13 $см^{-1}$ (весьма важно отметить одновременное снижение частоты антисимметричного валентного колебания нитрогруппы приблизительно на такую же величину — 17 $см^{-1}$). Это снижение следует отнести к уменьшению жесткости кратных связей CO и NO, которое по ориентировочной оценке должно составлять величину порядка 1—2%. Соответствующее снижение кратности связей легко можно себе представить, имея в виду тенденцию азота к переходу в четырехвалентное положительное состояние (суперпозиция резонансных структур $H_2N-C_6H_4-C(=O)R$ и $H_2\overset{+}{N}=C_6H_4=C(\overset{-}{O})R$).

Введение атомов галоидов влияет на разные параметры различным образом: на частоты и константы диссоциации галоиды влияют как электроотрицательные группы, на дипольные моменты и интенсивность раман-линий — **как электроположительные.**

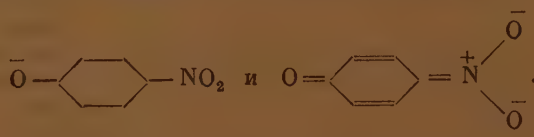
Из данных об интенсивности полосы нитрогруппы, приведенных в седьмом столбце табл. 3, легко видеть, что интенсивность резко возрастает при введении электроположительных радикалов, причем масштабы ее изменения несравненно больше, чем у других параметров. Большая чувствительность интенсивности даже к незначительному взаимодействию замещающих групп видна, в частности, на примере *p*-нитротолуола. У *p*-нитроанилина интенсивность настолько велика (20 000 единиц), что здесь вероятность комбинационного рассеяния становится больше, чем, например, вероятность несмещенного рассеяния у насыщенных углеводородов (заметим, что у последних интенсивность самых сильных линий не превышает 200, а большинство наблюдаемых линий имеет интенсивность 2—20 единиц). Столь большая интенсивность создает возможность получения спектров при очень малых концентрациях, порядка 1 : 10 000; эта возможность была использована, в частности, при изучении междумолекулярного взаимодействия. Благодаря аномально высокой интенсивности ряда линий нам также удалось изучить спектры многих динитронафталинов, несмотря на их малую растворимость.

Выше мы отметили, что снижение частоты и возрастание интенсивности при введении в молекулу нитробензола аминогруппы связано с взаимодействием амино- и нитрогрупп и тенденцией азота к переходу в четырехвалентное состояние. При образовании гидрохлорида *p*-нитроанилина азот переходит в четырехвалентное состояние и уже не имеет дальнейшей тенденции к отдаче электронов. Поэтому здесь упомянутое взаимодействие с нитрогруппой не должно иметь места. В спектре гидрохлорида можно было ожидать повышения частоты нитрогруппы и резкого падения ее интенсивности.

Спектроскопическое исследование полностью подтвердило эти предположения. Частота нитрогруппы у гидрохлорида (1354) оказалась не ниже, чем у нитробензола, а интенсивность полосы была не более, чем у последнего.

Для сравнения были сделаны опыты растворения *p*-нитрофенола в соляной кислоте, которые показали отсутствие сколько-нибудь существенных эффектов видоизменения спектра. Однако при растворении *p*-нитрофенола в водном растворе KOH было обнаружено другое, не менее интересное явление. Обе частоты нитрогруппы снизились на весьма большую величину (около 50 $см^{-1}$) при резком возрастании интенсивности полос.

Снижение частот свидетельствует здесь об уменьшении жесткости связей N — O, которое можно объяснить значительной делокализацией отрицательного заряда у иона *p*-нитрофенолята. Эту делокализацию можно представить с помощью резонансных структур



Судя по значению частоты, первая структура ближе к действительному состоянию.

Если бы можно было исходить не из молекулы HO —⟨⟩— NO_2, а из таутомерной O=⟨⟩=NO_2H, то после отщепления протона получили бы тот же самый ион $\left(O-\langle\rangle-NO_2\right)^-$, который поэтому можно рассматривать и как ион первой формы, и как ион второй формы.

Остановимся подробнее на вопросе о значении частот нитрогруппы, приведенных в табл. 3.

При исследовании спектров нитросоединений в области частот валентного симметричного колебания нитрогруппы часто наблюдаются две линии. Расщепление в спектрах нитропарафинов Виттек объясняет Фермирезонансом, связанным с близостью обертона одной из частот группы CH_2 или CH_3. Так как расщепление наблюдается у многих производных нитробензола, то здесь приходится искать других причин. Не исключено, что имеет место резонанс с обертоном деформационного колебания нитрогруппы.

Суммарная интенсивность обеих полос в ряде случаев вполне соответствует ожидаемым величинам.

Это говорит за то, что здесь имеет место не случайная близость других полос, не имеющих отношения к нитрогруппе, а именно расщепление. К тому же можно отметить, что у других *p*-производных бензола в области 1310—1370 $см^{-1}$ почти не наблюдалось интенсивных линий; из 50 исследованных соединений, не содержащих нитрогруппы, только у 2 отмечены линии с интенсивностью, превышающей 1 балл, и не являющиеся заведомо характерной полосой одного из заместителей. В то же время почти у половины из исследованных *p*-производных нитробензола в этой области имеются две линии с интенсивностью от 2 до 10 в 10-балльной шкале. Резонансное расщепление является здесь достаточно правдоподобным объяснением наличия двойных полос.

По грубой оценке, основанной на пренебрежении величиной интенсивности невозмущенного обертона и различиями в роли анизотропии мы определили приближенное значение невозмущенной частоты. Эти данные и были использованы в табл. 3.

Особенностью полученных результатов является то, что они относятся к разбавленным растворам в индифферентных растворителях. Как было показано нами в другой работе, спектры полярных соединений в таких растворителях достаточно близки к спектрам паров и влияние междумолекулярного взаимодействия на частоты, таким образом, сведено к небольшой величине.

Исследование спектров мета-производных бензола показывает отсутствие значительных эффектов взаимодействия замещающих групп.

В табл. 4 приведены данные о смещении полос электроотрицательных групп (X) при введении различных заместителей (Y) в мета-положение. В последних столбцах таблицы приведены: данные об интенсивности полосы валентного симметричного колебания нитрогруппы соответствующих мета-производных нитробензола (I), данные об отклонениях в дипольных моментах от результатов вычислений их по аддитивной схеме по данным для монозамещенных для этих же нитросоединений ($\Delta\mu$) и, наконец, константы диссоциации соответствующих мета-производных бензойной кислоты $Y \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (для наглядности константа диссоциации бензойной кислоты принята за условную единицу).

Частоты, отмеченные знаком*, измерены нами с точностью ± 1 $см^{-1}$ и относятся к разбавленным растворам в бензоле; остальные основаны на литературных данных и имеют точность ± 5 $см^{-1}$.

Из табл. 4 видно, что пределы, в которых колеблются рассматриваемые величины у мета-производных, значительно меньше, чем у пара-производных. Все же можно заметить, что при наличии двух электроотрицательных групп в мета-положении соответствующие частоты обеих групп немного повышены. Влияние электроположительных групп менее определенно.

Введение заместителей в орто-положение дает совсем иную картину и позволяет обнаружить новые явления.

Здесь нужно отметить, что взаимодействие π-связей бензольного кольца и заместителя и связанные с ним особенности электронных уровней должны быть наиболее выражены при расположении этих связей в одной плоскости. Нарушение копланарности, действительно, отражается на

Таблица 4

Мета-производные $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$

Y \ X	Δν NO₂	Δν CN	Δν COCl	Δν COOR	I	Δμ (D)	$K_{H.}$ 15000
NO_2	8*	6	—	4	—	—0,2	5
CN	10	—	—	—	—	—0,2	3
COCl	6	—	12	—	—	—	—
COOR	3	—	—	5	—	—	4
CHO	3*	—	—	—	800	—	—
Cl	0*	3	6	—1	800	0	2
Br	0	3	2	2	—	0	2
H	0	0	0	0	900	0	1
CH_3	2*	5	—	0	1000	0	0,8
OCH_3	5	—	—	0	—	—	1,3
OH	3*	—	—	—	900	—	1,3
NH_2	0*	—	—	—14	—	+0,1	0,7

колебательных частотах, на величине дипольного момента, на строении спектра поглощения и на интенсивности соответствующих линий комбинационного рассеяния.

Соответствующие изменения ясно выражены у нитромезитилена, где величина дипольного момента на 0,3 дебая меньше, чем у нитробензола, а интенсивность полосы нитрогруппы уменьшена более чем в три раза.

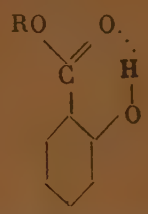
Введение одной метильной группы в орто-положении приводит к снижению интенсивности почти в два раза, хотя другие свойства еще не дают достаточно определенных указаний на нарушение копланарного расположения нитрогруппы. То же самое можно сказать и про α-нитротетралин. У *о*-хлорнитробензола нарушения выражены более отчетливо и сильно сказываются также на величине дипольного момента.

Таблица 5

	Частота* ($см^{-1}$)	Снижение частоты	Интенсивность	Дипольный момент	Аномалии в дипольных моментах
Нитрометан	1388	0	40	3,5	0
о-Хлорнитробензол	1354	34	300	4,6	+0,1
Нитромезитилен	1365	23	250	3,9	+0,4
о-Нитроанизол	1354	34	600	—	—
о-Нитротолуол	1349	39	500	3,7	+0,6
α-Нитротетралин	1353	35	600	4,2	+0,7
Нитробензол	1348	40	900	4,2	+0,7

В табл. 5 сопоставлены результаты измерений частот и интенсивности полос валентного симметричного колебания нитрогруппы ряда орто-производных нитробензола, а также данные по дипольным моментам и отклонений их от величин, вычисленных по аддитивной схеме. Из этих данных можно видеть достаточное соответствие в изменениях рассматриваемых величин и некоторое приближение их у орто-производных к тем значениям, которые характерны для алифатических нитросоединений.

Особенно интересно то обстоятельство, что при наличии внутримолекулярной водородной связи у орто-производных наблюдаются совсем другие явления. Так, у орто-оксиметилбензоата интенсивность полосы C=O по сравнению с соответствующей полосой метилбензоата не только не снижена, но, наоборот повышена.



Самый факт образования водородной связи не должен приводить к значительным изменениям интенсивности полосы C=O и тем более — к ее увеличению. Опытные данные, полученные для растворов кетонов в спиртах и кислотах, подтверждают это. Поэтому повышенная интенсивность у орто-оксиметилбензоата может быть объяснена только взаимодействием электроположительной группы OH с карбонильной через посредство бензольного кольца, которое в данном случае повидимому не нарушено выходом карбонильной группы из плоскости кольца.

Водородная связь в молекуле метилсалицилата, таким образом, благоприятствует копланарному строению.

На основании изложенного можно, например, притти к заключению, что в молекуле 2,4-динитротолуола две нитрогруппы неравноценны; одна из них имеет более «ароматический» характер, чем в нитробензоле, другая — более «алифатический» характер, чем в нитробензоле, и не лежит в плоскости бензольного кольца.

Мы не будем здесь останавливаться на вопросе о положении и интенсивности полос, характерных для всех производных бензола, и ограничимся только замечанием об интенсивности полосы в области 1600 см$^{-1}$, которая у разных соединений сильно различается.

В табл. 6 приведены некоторые результаты, показывающие в частности, что эти линии весьма интенсивны у производных, содержащих кратные связи в замещающих группах. Цифры, отмеченные звездочкой, получены путем точных фотометрических измерений; остальные являются результатом приближенной оценки.

Таблица 6

Соединение	Частоты	Интенсивность
Бензол	1584	19*
Толуол	1584	12*
	1600	27*
Хлорбензол	1583	25
Бензилхлорид	1598	60
Стирол	1601	200
Нитробензол	1589	150
p-Нитрофенол	1594	1000

Аномалии в интенсивности линий комбинационного рассеяния при наличии сопряжения кратных связей связаны с характером уровней электронного взбуждения [1]. Возможность «эффективных» анизотропных электронных переходов в молекулах с удлиненной, вытянутой системой

сопряженных кратных связей должна быть причиной увеличения анизотропии тензора $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$. Опытные данные показали, что действительно степень деполяризации (ρ) полос валентных колебаний двойных и тройных связей при наличии сопряжения возрастает [1]. Так, было найдено, что степень деполяризации полосы C≡N у бензонитрила существенно больше, чем у ацетонитрила.

По литературным данным степень деполяризации полосы валентного симметричного колебания нитрогруппы у алифатических нитросоединений больше, чем у нитробензола. Так, у нитропропана Виттек [2] нашел $\rho = 0{,}29$, а у нитробензола $\rho = 0{,}19$.

Для проверки и уточнения этих данных мы взяли смесь нитробензола и нитропропана с молярным соотношением 1 : 25; интенсивность полос нитрогруппы обоих соединений у такой смеси одинакова. При определении деполяризации при этом можно было наблюдать приблизительное равенство интенсивности полос как у σ-, так и у π-компонент. Фотометрическое определение дало следующие цифры: $\rho = 0{,}30$ у нитропропана и $\rho = 0{,}35$ у нитробензола.

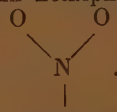
У *p*-нитроанизола найдена еще бо́льшая деполяризация (0,45), близкая к верхнему пределу 0,5, который должен наблюдаться при максимальной анизотропии тензора $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_s}$ (в том случае, если тензор рассеяния действителен и если производная для всех направлений не меньше нуля).

Некоторое представление о характере тензоров $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ валентных колебаний нитрогруппы может дать рис. 1, на котором качественно изображены

Рис. 1а

Рис. 1б

значения производных поляризуемости для разных направлений в плоскости нитрогруппы



. Рис. 1а относится к симметричному колебанию; внутренняя кривая соответствует нитропропану, внешняя нитробензолу. Расстояние от центра фигуры до кривой в каждом направлении представляет значение производной $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_s}$ для того же направления. Согласно рисунку, направления наибольших значений производной у обоих соединений различны*. Рис. 1б относится к антисимметричному колебанию нитрогруппы нитропропана; здесь производная

* Соответствующая фигура для нитроанизола должна быть еще больше вытянута, чем у нитробензола.

В связи с тем, что нитромезитилен занимает промежуточное положение между нитрометаном и нитробензолом, возможно, что у него тензор $\frac{d\alpha}{dQ_s}$ более изотропный и степень деполяризации полосы ниже, чем у нитробензола (ближе к значению 0,2).

для разных направлений имеет в одно и то же время разные знаки. Области положительных и отрицательных значений обозначены знаками + и — .

Значительная анизотропия $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_s}$ у молекул с сопряженными связями должна явиться причиной «анизотропии интенсивности» соответствующих полос в спектрах комбинационного расеяния, т. е. значительных различий в интенсивности при разных ориентациях молекул относительно направления падающего света и плоскости его поляризации.

Выводы

Изложенный материал говорит в пользу того, что жесткость кратных связей, сопряженных с бензольным кольцом, немного ниже, чем при отсутствии сопряжения; различия составляют величину порядка 1—5%.

Введение электроположительных заместителей в пара-положение приводит к дальнейшему снижению жесткости кратных связей электроотрицательных групп на величину до 2—3%, связанному с взаимодействием заместителей и уменьшением кратности связей; при этом интенсивность полос этих групп в спектрах комбинационного рассеяния света резко возрастает. Введение заместителей в мета-положение, напротив, мало изменяет спектр.

В отличие от *p*-нитроанилина, где снижение частоты и увеличение интенсивности резко выражены, у солянокислого *p*-нитроанилина, у которого азот уже не имеет тенденции к отдаче электронов, таких аномалий не наблюдаются.

В спектре иона *p*-нитрофенолята найдено особенно сильное снижение частоты нитрогруппы, которое связано с значительной делокализацией отрицательного заряда.

У орто-производных нитробензола наблюдается значительное ослабление полосы нитрогруппы, связанное с отталкиванием атомов заместителей и нарушением копланарного строения молекулы. Образование внутримолекулярной водородной связи может благоприятствовать плоскостному расположению связей; в молекуле орто-оксиметилбензоата взаимодействие электроположительной группы OH с карбонильной группой ясно выражено и проявляется в увеличении интенсивности полосы C=O.

Полученные данные показывают, что интенсивность линий комбинационного рассеяния (раман-линий) очень чувствительна к некоторым структурным особенностям молекул и может служить, в частности, для обнаружения взаимодействия различных групп и исследования копланарности.

Исследован вопрос об анизотропии производной поляризуемости; на примерах нитробензола и *p*-нитроанизола показано возрастание степени деполяризации аномально интенсивных полос нитрогруппы.

Автор выражает благодарность Я. К. Сыркину за ценные советы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже приведены спектры комбинационного рассеяния ряда производных нитробензола, полученные с помощью трехпризменного спектрографа с линейной дисперсией 9 Å/мм в области 4400 Å. Вещества исследовались в растворах при комнатной температуре при возбуждении спектра ртутной линией 4358,34 Å.

Цифры означают частоты линий в $см^{-1}$. Точность измерения частот достаточно четких линий ± 1 $см^{-1}$. В скобках приведены данные визуальной оценки интенсивности в 12-балльной шкале. Обозначения: b — широкая, s — узкая.

1. Орто-динитробензол, т. пл. 118. Раствор в ацетоне.
845 (1), 1038(2), 1152 (2), 1351 (5), 1370 (5), 1546 (1), 1595 (1).
2. Мета-динитробензол, т. пл. 90,5°. Раствор в хлороформе.
651 (3s),836 (5s), 905 (2b), 1008 (8s), 1150 (7), 1219 (1b), 1352 (12b), 1370 (3b), 1445 (1b), 1542 (7b), 1603 (7).
3. Пара-динитробензол, т. пл. 175°. Раствор в ацетоне.
871 (1), 1108(3), 1346 (3), 1362 (6), 1590 (4).
4. 1-метил-2,4-динитробензол, т. пл. 71,7°. Раствор в хлороформе.
636 (1), 835 (7 s), 1135 (7s), 1151 (7s), 1205 (6s), 1267 (2), 1351 (12b), 1382 (2), 1402 (2), 1467 (1), 1537 (7), 1612 (10s).
5. 1-метил-2, 4, 6-тринитробензол, т. пл. 81°. Раствор в хлороформе.
793 (2s), 805 (1), 895 (3s), 1168 (0), 1208 (4), 1349 (6b), 1359 (4b), 1546 (4b), 1618 (4b).
6. 1,3,5-тринитробензол, т. пл. 124°. Раствор в хлороформе.
872 (2s), 925 (1b), 1005 (2s), 1184 (4), 1344 (5), 1363 (10), 1552 (7).
7. Пара-нитрофенол, т. пл. 114,2°. Раствор в ацетоне.
864 (6), 1111,5 (8), 1294 (4), 1337,0 (12), 1594 (8).
То же, раствор в бензоле.
1111 (2), 1343 (4), 1595 (2).
То же в водном 20 % растворе KOH.
822 (3b), 859 (8), 1172 (6), 1289 (10), 1339 (?), 1418 (0), 1471 (2), 1530 (1), 1580 (0). (Возбуждение спектра линией 5460,72 Å).
8. Мета-нитроанилин, т. пл. 112,5°. Раствор в хлороформе. Возбуждение спектра ртутной линией 5460,72 А.
5300 (0), 1217 (1), 1348 (2).
9. Пара-нитроанилин, т. пл. 150°. Раствор в хлороформе.
863 (6s), 1112 (2), 1313 (6), 1335,0 (12), 1506 (1), 1546 (0), 1602 (1).
10. Пара-нитроанилин, раствор в 20% соляной кислоте.
866 (0), 1112 (3), 1354 (4), 1605 (2).
11. Пара-хлорнитробензол, т. пл. 83,5°. Раствор в CCl_4.
277 (1), 625 (4), 733 (1), 854 (6), 1096 (6), 1111 (9), 1171 (1), 1343,5 (12), 1356 (7), 1387 (1), 1422 (3), 1522 (2), 1580 (9), 1604 (0).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
21.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Шорыгин, Журн. физ. хим., 21, 1125, 1947.
2. Wittek, Z. phys. Chem., B 51, 181, 1942.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ НАФТАЛИНА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

Л. А. Блюменфельд

В предыдущей работе [1] нами были рассчитаны синглентные электронные уровни молекулы нафталина.

Расчет был произведен с помощью метода локализованных пар и позволил интерпретировать спектр поглощения нафталина в ультрафиолете. Было показано, что первая длинноволновая полоса поглощения в спектре нафталина ($\lambda \sim 3193$ Å), обладающая слабой интенсивностью, должна быть отнесена к запрещенному переходу типа $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ ($^1\Gamma_1 \rightarrow {}^1\Gamma_1$) *.

Вторую, интенсивную, полосу ($\lambda \sim 2820$ Å) следует отнести к разрешенному переходу типа $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ ($^1\Gamma_1 \rightarrow {}^1\Gamma_6$).

Подтверждением нашей интерпретации являются спектры поглощения монопроизводных нафталина. Сопряжение замещающей группы с системой двойных связей нафталина ведет к появлению в электронном облаке новых П-электронов. Это сказывается как на положении, так и на интенсивности полос поглощения. Особенно существенно для нас изменение интенсивности полос. При наличии сопряжения симметрия электронного облака системы изменяется.

Анализ показывает [1], что в монопроизводных снимается запрет с перехода типа $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ ($^1\Gamma_1 \rightarrow {}^1\Gamma_1$). Таким образом, если длинноволновая полоса в спектре нафталина действительно отвечает запрещенному переходу типа $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$, то ее интенсивность должна резко увеличиваться в спектрах тех монопроизводных нафталина, для которых разумно предполагать сопряжение замещающих групп с кольцом. Интенсивность следующей полосы (разрешенный переход $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$ ($^1\Gamma_1 \rightarrow {}^1\Gamma_6$)) должна оставаться без изменения.

Для алкильных и галогено-производных, где сопряжение мало (что показывают также и дипольные моменты этих соединений), «переходный момент» **, вызванный миграцией электрона замещающей группы в кольцо, незначителен. Спектры поглощения этих соединений повторяют спектр поглощения нафталина с небольшим батохромным эффектом и незначительным повышением интенсивности первой полосы [2].

Но для α- и β-нафтолов, нафтиламинов и других производных, где сопряжение велико, интенсивность длинноволновой полосы резко возрастает, делаясь сравнимой с интенсивностью разрешенной полосы, остающейся без изменения [2]. Для хинолина и изохинолина, повторяющих структуру нафталина с заменой одного атома углерода на азот, дело обстоит таким же образом [4, 5]. Чрезвычайно интересно, что, в то время как длинноволновая полоса смещается в β-производных несколько сильнее, чем при α-положении заместителей, следующая (разрешенная) полоса в α-производных очень сильно сдвинута к длинным волнам, так что иногда почти сливаются с первой. В β-производных эта полоса почти не

---

* В скобках указаны обозначения, применявшиеся в цитированной работе.

** «Transition moment» по Скляру [3].

смещена.* Это поведение полос было отмечено еще Дж. Льюисом [6] («X, Y-полосы»). Мы полагаем, что объяснение этого явления следует искать в различной симметрии ионных структур, возникающих при замещении.

На уровень симметрии A_{1g} ($^1\Gamma_1$) действуют все ионные структуры, и различие в смещении обусловлено лишь различной способностью сопряжения с кольцами для заместителей α- и β-положении.

Это можно представить себе следующим образом: из таблицы весов структур, приведенной в предыдущей работе [1], видно, что для основного состояния A_{1g} ($^1\Gamma_1$) α-атом углерода не насыщен (т. е. не дает П-связи с соседями) в структурах, составляющих суммарно 15% от веса всех структур, а β-атом — в 8%. Для первого возбужденного уровня A_{1g} ($^1\Gamma_1$) степень ненасыщенности α- и β-положений примерно одинакова. Ионные структуры снижают, как правило, возбужденные уровни сильнее, чем основной. Поэтому при замещении наблюдается общий сдвиг спектра к длинным волнам. В то же время основной уровень снижается в α-производных несколько сильнее (из-за большой ненасыщенности, а следовательно, и большего сопряжения в α-положении), чем в β-производных.

Схематически это можно изобразить так:

Что касается уровня симметрии A_{2u} ($^1\Gamma_6$), то его снижают лишь структуры (вернее, их линейные комбинации) одной с ними симметрии. Для различного положения заместителей число и веса ионных структур симметрии второго возбужденного уровня могут быть различны.

Спектры поглощения дипроизводных нафталина

Дальнейшим подтверждением предложенной интерпретации могут явиться спектры поглощения дипроизводных нафталина. В предыдущей работе [1] было показано, что запрет с первого перехода ($A_{1g} \rightarrow A_{1g}$) должен сниматься для всех дипроизводных, кроме тех, в которых одинаковые замещающие группы находятся в положении 1—5 или 2—6 (т. е. сохранен центр инверсии молекулы). При этом, конечно, предполагается наличие эффективного сопряжения замещающих групп с кольцом, и, следовательно, соответствующее искажение симметрии электронного облака системы.

С этой точки зрения дипроизводные нафталина никогда не исследовались. Мы не могли использовать данные Ходжссона [7] и Гертеля [8], так как данные Ходжссона относятся к разным замещающим группам, а Гертель, исследовавший 1-5 и 1-8-динитро- и диаминопризводные, не интересовался интенсивностью и положением длинноволновой полосы **.

* Интересно, что в работе де-Лазло [10], обратившего внимание на это явление, из кривых поглощения α- и β-нафтиламинов вытекает как раз обратная закономерность. В этом же виде кривые приведены в известном обзоре В. Анри, перепечатанном в IX томе приложения к Технической энциклопедии. Однако, как очевидно из текста статьи Де-Лазло, в обозначениях кривых допущена опечатка, и спектры поглощения α- и β-нафтиламинов не составляют исключения из общего правила.

** Гертель не фотометрировал своих спектров и поэтому его кривые носят грубо качественный характер.

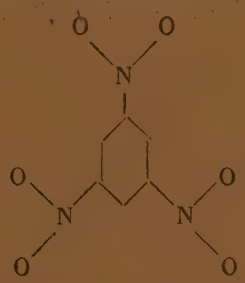
Дихлорпроизводные были исследованы де-Лазло [9], который, как и следовало ожидать, не нашел значительного изменения интенсивности первой полосы.

Нами были сняты спектры поглощения ряда динитронафталинов: 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,8; 2,6; 2,7-динитронафталины, 1,5-нафтилендиамин и 1,5-дисульфохлориднафталин. Прежде чем перейти к экспериментальной части, следует сделать несколько замечаний.

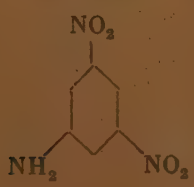
Прежде всего следует отметить, что сама нитрогруппа не дает поглощения в интересующей нас области. Спектр поглощения нитрометана был исследован Н. Д. Зелинским и Розановым [10], которые нашли длинноволновую полосу с максимумом 2688 Å, в то время как длинноволновая полоса в спектрах, снятых в настоящей работе, лежит в области 4000—3700 Å.

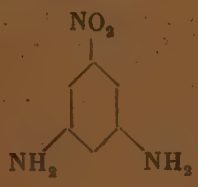
Кроме того, как показывают данные Молер [11], длинноволновые полосы в спектрах жирных нитропроизводных, обусловленные поглощением самой нитрогруппы, обладают очень слабой интенсивностью ($\lg \varepsilon \simeq 1$), в то время как в ароматических нитропроизводных интенсивность длинноволновой полосы почти в 1000 раз больше ($\lg \varepsilon \simeq 3{,}5$—4).

Спектр нитробензола изучался многими авторами. Из последних работ упомянем исследование Шелеговой [12], которая нашла две системы полос в спектре поглощения парообразного нитробензола. Первая группа полос лежит в области 2900—2160 Å и вторая группа в области 2160—1850 Å. Таким образом, нитрогруппа смещает длинноволновую полосу бензола на 250 Å, а коротковолновую — на 150 Å. Представляет безусловный интерес явление, отмеченное Хантчем [13]. Хантч обнаружил, что интенсивность длинноволновой полосы в спектре 1,3,5-тринитробензола



значительно меньше, чем интенсивность этой полосы в спектрах 1,3 динитро-5-аминобензола и 1-нитро-3,5-диаминобензола. Это вполне понятно, так как в 1,3,5-тринитробензоле сохраняется симметрия D_{3h} и бензольный переход $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ остается запрещенным. Это подтверждает нашу точку зрения, что даже с таким сложным и сильным хромофором, как нитрогруппа, не появляются новые типы переходов в длинноволновой





части спектра.

В мононитронафталинах наблюдается сильный батохромный эффект и повышение интенсивности длинноволновой полосы до интенсивности разрешенной полосы [11]. Как и в других монопроизводных, нитрогруппа

в β-положении сильнее смещает длинноволновую полосу, в то время как α-положение — коротковолновую. Таким образом, в α-нитропроизводных две полосы почти сливаются в одну. Поэтому можно ожидать, что для α,α-динитропроизводных удается получить лишь некоторые перегибы кривых, но не отчетливые максимумы полосы А (первая длинноволновая полоса). Это явление, довольно часто встречающееся в спектрах поглощения, схематически изображено на рис. 1.

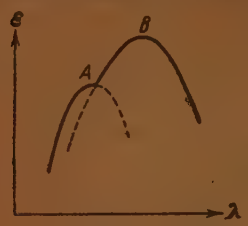
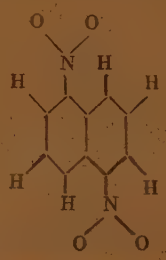


Рис. 1

Исследуем вопрос о влиянии колебаний нитрогруппы, как целого, на интенсивность полос. Колебания нитрогрупп относительно нафталинового ядра из-за их большой амплитуды должна сильно повышать интенсивность разрешенных вибрационных подуровней запрещенного электронного перехода $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ в 1-5 и 2-6-динитронафталинах.


1—5 динитронафталин

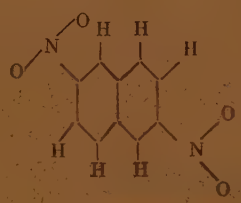

2—6 динитронафталин

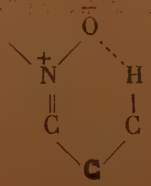
Таблица характеров неприводимых представлений

		E	C_2^z	σ_z	i	
A_g	(Γ_1)	1	1	1	1	
B_g	(Γ_2)	1	−1	1	−1	$P_x \sim \Gamma_3$
A_u	(Γ_3)	1	1	−1	−1	$P_y \sim \Gamma_2$
B_u	(Γ_4)	1	−1	−1	1	$P_z \sim \Gamma_3$

Анализ показывает, что запрещение с перехода $A_g \rightarrow A_g$ могут снять деформационные колебания лишь двух типов B_g и Au.

Можно сказать с уверенностью, что колебания обоих типов заторможены в 1,5-динитронафталине из-за близости резко отрицательного кислорода нитрогруппы к кислому водороду нафталинового ядра.

По грубой оценке это расстояние равно 1,64 Å, т. е. одного порядка с обычным расстоянием O.....H водородной связи (1,67 Å). Конечно, здесь водород находится между кислородом и углеродом, а не между двумя кислородами, но ввиду сильной электроотрицательности кислорода и определенной кислотности водорода может осуществиться водородная связь, достаточная для торможения колебания. Водородная связь облегчается в данном случае наличием шестичленного цикла, резонанс в котором понижает энергию системы.



В 2,6-динитронафталине кислород нитрогруппы отстоит от ближайшего водорода на расстоянии ~ 2,35 Å, что исключает возможность образования водородной связи.

Таким образом, в 2,6-динитронафтилине разрешенные электронно-вибрационные переходы длинноволновой полосы должны появиться в спектре с большей интенсивностью.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения ряда дипроизводных нафталина снимались в спиртовых растворах с помощью кварцевого спектрографа на ортохромных пластинках 13×18 см, изготовленных НИКФИ. В качестве источника света применялась водородная лампа

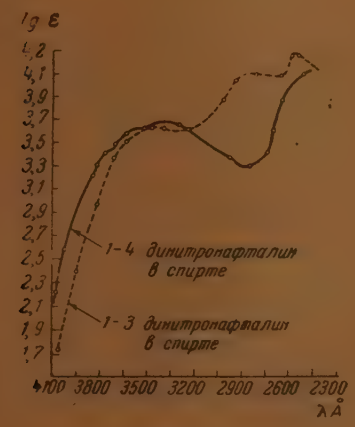


Рис. 2

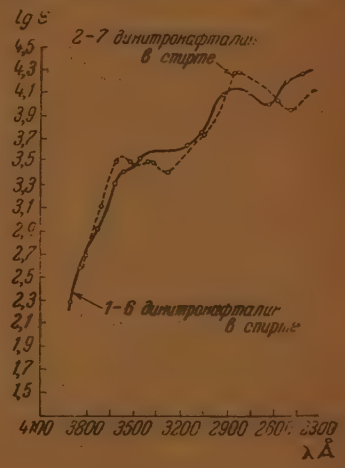


Рис 3

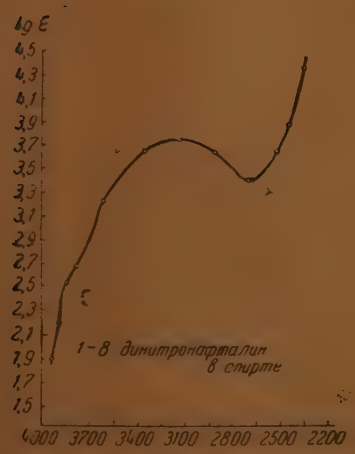


Рис. 4

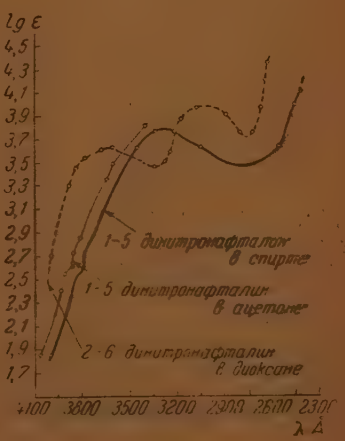


Рис 5.

ГОИ, дающая сплошной спектр испускания от видимой области до 2100—2200 Å с постепенным падением интенсивности к коротким волнам. Лампа работала на переменном токе 120 V, сила тока поддерживалась равной 4А.

Коэффициенты поглощения измерялись по методу равных почернений. Для получения марок почернения использовался вращающийся сектор, а для некоторых веществ ступенчатый ослабитель Цейсса. При съемке марок почернения свет прошу-

скался через слой чистого растворителя такой же толщины, как и сравниваемый раствор.

Толщина слоя варьировалась от 0,001 до 3 см при помощи трубки Бэйля. Спектры фотометрировались на шнельфотометре Цейсса и на микрофотометре. В качестве растворителя обычно употреблялся абсолютированный, многократно перегнанный этиловый спирт. Лишь в некоторых случаях из-за ничтожно малой растворимости вещества в спирте пришлось снять вещество в ацетоне (1,5-динитронафталин) и в диоксане (2,6-динитронафталин). Общий вид кривых этих веществ можно было получить и в спиртовом растворе, но нельзя было точно определить интенсивность в нижней области (с малыми значениями коэффициента поглощения).

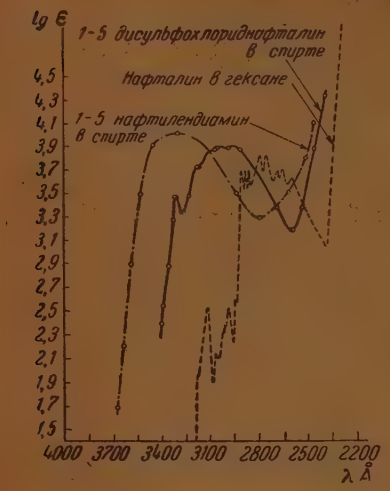


Рис. 6

1,5-динитронафталин был снят в спиртовом растворе, но из-за ничтожно малой растворимости не удалось добиться концентрации большей, чем 10^{-4} моля. Поэтому пришлось пользоваться не трубкой Бэйля, а кварцевыми кюветами, чтобы получить более толстые слои. Толщину слоя с их помощью нельзя менять с достаточно малыми интервалами. Для получения необходимых точек нижней части кривой был снят раствор 1,5-динитронафталина в ацетоне. В ацетоне можно получить лишь длинноволновую часть кривой, так как сам растворитель поглощает, начиная с 2800 Å. Поэтому на рис. 5 для 1,5-динитронафталина приведены обе кривые: в спирте и в ацетоне. Специально поставленные опыты показали, что кривые поглощения динитронафталинов в ацетоне отличаются от кривых в спирте лишь незначительным смещением к длинным волнам. Поэтому мы сочли возможным построить недостающую часть кривой поглощения в спирте перенесением соответствующей части кривой в ацетоне. Это тем более законно, что при таком перенесении точки, полученные в спиртовом растворе с помощью кварцевых кювет, совпадают с соответствующими точками раствора в ацетоне. Концентрации растворов варьировались в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} моля*.

Кривые зависимости логарифма молярного коэффициента поглощения от длины волны даны на рисунках. Молярный коэффициент поглощения, как всегда, выражен в единицах моль$^{-1}$см$^{-1}$, длины волн в ангстремах.

На основании приведенных кривых и таблицы можно сделать следующие заключения:

1. В кривых поглощениях 1-3, 1-4, 2-7, 1-6-динитронафталинов первая полоса (A) имеет значительную интенсивность ($\varepsilon = 3000—4000$), что подтверждает сделанные на основе нашей интерпретации спектра нафталина предположения о разрешенности перехода $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ в этих дипроизводных.

2. В 1,5-динитронафталине, имеющем симметрию C_{2i} (наличие центра симметрии подтверждается измерениями дипольного момента, равного нулю) [14], полоса A имеет резко пониженную интенсивность ($\varepsilon \sim 460$), сравнимую с интенсивностью электронно-вибрационных переходов первой (запрещенной) полосы нафталина. Следует оговорить, что при фотометрировании пластинок со спектрами 1,5-динитронафталина удается получить лишь перегиб кривой вместо отчетливого длинноволнового максимума. Как было указано ранее, этого и следует ожидать для α, α-дипроизводных. Это полностью подтверждает сделанные предсказания о запрещенности электронного перехода $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ в 1,5-динитронафталине и о торможении колебаний типа A_u, снимающих запрещение.

3. У 2-6-динитронафталина первая полоса имеет большую интенсивность, как это и вытекает из наших предположений. Следует отметить, что чисто электронный переход $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ в 2-6-динитронафталине (сим-

* Вещества были синтезированы и очищены Л. М. Назаровой и А. Н. Перепелкиной, которым выражаю свою искреннюю благодарность.

Таблица максимумов полос *A* и *B* * в спектрах поглощения дипроизводных нафталина

Вещество	Полоса *A*		Полоса *B*		Примечание
	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	
1,3-динитронафталин в спирте	3440	4307	2750	12210	
,4-динитронафталин в спирте	~3670	~2900	3380	4800	Полоса *A* настолько сильно слилась с полосой *B*, что положение ее максимума можно определить лишь приблизительно.
2, 7-динитронафталин в спирте	3580 3410	3505 3200	2840	19500	Полоса *A* имеет 2 максимума
1, 6-динитронафталин в спирте	3545 3350	2770 4000	2840	13080	»
1, 5-динитронафталин в спирте	3680	~460	3275	6050	Полоса *A* почти слита с полосой *B*
2-6-динитронафталин в диоксане	3635	4100	3005	9550	
1-8-динитронафталин в спирте	3160	6030			Одна широкая полоса
1, 5-нафтилендиамин в спирте	3285	10000			Одна полоса
1, 5-дисульфохлориднафталин в спирте	3295	2820	3010 2920	7770	Полоса *B* имеет отчетливую тонкую структуру

* *A*—первая длинноволновая полоса (бывший запрещенный переход $A_{1g} \to A_{1g}$ ($^1\Gamma_1 \to {}^1\Gamma_1$) нафталина; *B* — следующая полоса (бывший переход $A_{1g} \to A_{2n}$ ($^1\Gamma_1 \to {}^1\Gamma_6$) нафталина).

метрия C_{2i}) запрещен. Поэтому в спектре должны присутствовать с малой интенсивностью длинноволновые полосы, относящиеся к переходам на вибрационные подуровни симметрии *Ag* (полносимметрические колебания).

В растворе при обычной температуре эти полосы обнаружить не удается, так как они смазываются широкими полосами разрешенных электронно-вибрационных переходов.

4. Спектр 1,5-нафтилендиамина напоминает спектр α-нафтиламина. Смещение второй полосы настолько сильно, что несмотря на тщательные и неоднократные измерения не удалось обнаружить двух максимумов. Следует отметить, что и в α-нафтиламине обе полосы практически слиты в одну. О характере перехода $A_{1g} \to A_{1g}$ в 1,5-нафтилендиамине судить трудно, так как из-за нерегулярности аминогруппы переходной момент $\int \Psi_i \bar{r} \Psi_j d\tau$ может и не быть равным нулю, несмотря на 1-5-положение заместителей.

5. Казалось бы, что чисто электронный переход $A_{1g} \to A_{1g}$ в 1,5-дисульфохлориднафталине должен быть запрещен по тем же соображениям, что и в 1,5-динитронафталине. Однако в спектре поглощения 1,5-дисульфохлориднафталина имеется интенсивная узкая длинноволновая полоса, соответствующая слабой длинноволновой полосе нафталина (запрещенный переход $A_{1g} \to A_{1g}$).

Измеренный Е. Н. Гурьяновой [15] дипольный момент этого соединения оказался равным 1,55 дебая. Это может быть объяснено лишь тем, что группы SO_2Cl лежат не в плоскости кольца, а выведены из нее в цис-положение. (Или имеется свободное вращение, при котором на транс-

конфиругацию, на дающую момента, накладывается цис-форма, обладающая дипольным моментом.) В этом случае электронное облако системы имеет симметрию не C_{2i}, а C_{2v}, для которой переход $A_{1g} \rightarrow A_{1g}$ разрешен.

Таким образом интенсивность первой полосы в спектре дипроизводных нафталина может быть в некоторых случаях индикатором на особенности пространственной конфигурации соответствующих молекул.

6. Кривая спектра поглощения 1-8-динитронафталина резко отличается по своему характеру от кривых всех остальных динитропроизводных. Имеется лишь одна широкая полоса C $\lambda_{max} = 3160$ Å*. Вид кривой очень напоминает кривые полинитропроизводных жирных углеводородов [10]. Это вполне понятно, так как из-за стерических препятствий две нитрогруппы не могут располагаться в одной плоскости. Очевидно, обе нитрогруппы выведены из плоскости нафталинового кольца, сопряжение с кольцом нарушено, и 1-8-динитронафталин ведет себя, как жирное нитросоединение.

7. В спектрах α,α-дипроизводных (1-5, 1-4), как и во всех α-производных нафталина, полоса B смещена значительно сильнее полосы A и две полосы почти сливаются в одну. В спектрах β,β-дипроизводных (2-7, 2-6) наблюдается, как и следовало ожидать на основании спектров монопроизводных, обратное явление. Интересно, что β-эффект очевидно значительно сильнее α-эффекта, так как в спектрах поглощения α, β-дипроизводных (1-3, 1-6) полоса A смещена к длинным волнам значительно сильнее полосы B, как и в β, β-дипроизводных.

Таким образом, экспериментальные данные в общем подтверждают сделанные теоретические предположения.

Выражаю благодарность М. Е. Дяткиной за ценные указания и постоянный интерес к работе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Блюменфельд, Журн. физ. хим., **21**, 529, 1947.
2. H. G. de-Laszlo, Z. phys. Chem., **118**, 369, 1925.
3. A. Sklar, Rev. Mod. Phys., **14**, 232, 1942.
4. Фиалковская, Журн. физ. хим., **11**, 533, 1938.
5. Справочник физико-химич. велич., **9**, Москва, 1932
6. G. Lewis a. J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **65**, 520, 1943.
7. Hodgson, Trans. Farad. Soc., **41**, 115, 1945.
8. E. Hertel, Z. Elektrochem., **47**, 813, 1941.
9. H. G. de-Laszlo, C. R., **180**, 203, 1925.
10. Н. Д. Зелинский и Н. Розанов, Z. phys. Chem., **78**, 629, 1912.
11. H. Mohler, Helv. Chim. Acta, **26**, 121, 1943.
12. О. Н. Шелегова, ЖЭТФ, **9**, 1527, 1939.
13. A. Hantzsch, Ber., **43**, 1662, 1910.
14. В. Г. Васильев, Диссертация, Инст. им. Карпова, 1941.
15. Е. Н. Гурьянова, Журн. физ. хим., **21**, 411, 1947.

* Максимумы даже второй полосы (B) для других α,α-динитропроизводных лежат в области ~3300—3400 Å.

СЕНСИБИЛИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА Zn·ZnO-ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Веселовский

В предыдущем сообщении, посвященном фотоэлектрохимическому процессу на цинковом электроде [1], было показано, что установленный нами исключительно высокий фотогальванический эффект на анодно пассивированном цинке определяется сенсибилизационным механизмом процесса. Фотоэлектрохимическая реакция сводится к следующему:

$$\overset{+}{Zn}.\,Zn\,O.OH^- + h\nu \rightarrow \overset{+}{Zn}.\,\overset{e^{\ominus}}{Zn}\,O.OH^- \rightarrow Zn.\,Zn\,O + {}^1/_4O_2 + {}^1/_2\,H_2O.$$

Энергия кванта света, поглощенного компонентной системы ZnO, передается реагирующему комплексу OH^-, в результате разряда которого выделяется кислород, а электрон переходит через ZnO в металл, снижая потенциал системы, в соответствии с ее поляризационной емкостью.

Существенно, что этот процесс может итти не только в области кислородного перенапряжения, но и при потенциалах ниже обратимого выделения кислорода на 0,7 V, т. е. энергия кванта излучения, поглощенная сенсибилизатором (ZnO) может расходоваться не только на снижение активационного горба реакции разложения воды, но и на покрытие дефицита свободной энергии этой реакции при заданном потенциале.

Очевидно, что последний факт тесно связан с наиболее интересным вопросом механизма действия пигментных сенсибилизаторов, представляющих гетерогенную (коллоидную) систему и могущих находиться при различных значениях окислительно-восстановительного электрохимического потенциала. Применяемый нами фотоэлектрохимический метод позволяет не только точно фиксировать значение потенциала, при котором происходит сенсибилизационный процесс в изучаемой системе, но и варьировать энергетический уровень системы в пределах 3—4 V.

Настоящее сообщение, являясь развитием вышецитированной работы [1], посвящено в основном выяснению зависимости фотоэлектрохимического процесса от энергетического уровня реагирующей системы, т. е. в первую очередь от электрохимического потенциала Zn · ZnO/раствор.

Экспериментальные результаты

Применявшаяся методика фотоэлектрохимических измерений описана в предыдущих работах.

Исследуемая система $\overset{+}{Zn}\cdot ZnO\cdot OH^-$, благодаря своей исключительно высокой светочувствительности (квантовый выход реакции порядка 1), позволяет сравнительно простыми измерительными средствами определить все зависимости процесса. На рис. 1 приведена кривая заряжения Zn-электрода в 0,1 *N* растворе NaOH.

Электрод, приготовленный из кальбаумовского Zn, $S = 1{,}7$ см² с механически обновленной поверхностью, погружался в раствор и анодно поляризовался током $I = 50$ μA. Кривая рис. 1 показывает электрохимическое изменение потенциала электрода в зависимости от t, т. е. от количества прошедшего через электрод тока. Звездочками отмечены значения потенциала, которые принимает электрод на различных этапах поляризации, под действием односекундной экспозиции в сплошном спектре ртутной лампы ПРК-2, отфильтрованном через воду.

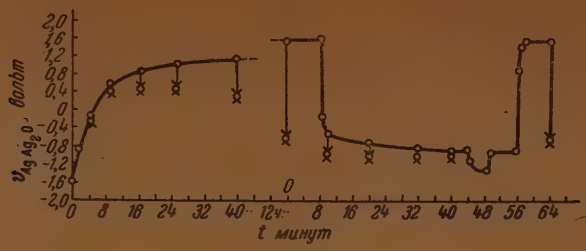


Рис. 1. Кривая заряжения Zn - электрода в 0,1 N NaOH ○—○—○ и соответствующий фотогальванический эффект ↓ ○ ∧.

Кривая заряжения позволяет сделать следующие выводы:

1. Zn-электрод легко пассивируется и приобретает фотогальваническую активность при пропускании через него 15—20 милликулон на 1 см².

2. Устойчивый потенциал пассивного Zn-электрода в 0,1 N NaOH находится при значении $V = -0{,}80$ V против $Ag \cdot Ag_2O$-электрода в том же растворе, т. е. на 0,80 V положительнее потенциала образования цинката натрия, которому соответствует начальное значение потенциала испытуемого электрода. К значению потенциала пассивного электрода Zn стремится также, если его подержать, предварительно смоченным в щелочи, на воздухе или прогреть на воздухе.

3. Фотоэлектрохимическое воздействие на анодно-поляризованный Zn-электрод стремится сдвинуть его потенциал к указанному устойчивому значению при $V_{Ag \cdot Ag_2O} = -0{,}8$ V.

4. При катодной поляризации пассивированного и покрытого окисью Zn-электрода фотогальванический эффект отсутствует.

Как видно из кривой анодной поляризации рис. 1 и дополнительных измерений по катодному снятию окислов, следует, что на фотоэлектрохимически активном Zn-электроде, применявшемся в наших измерениях, присутствует 15—20 милликулон окислов, т. е. порядка 100 слоев ZnO, или иначе, слой ZnO на электроде имеет толщину $D \simeq 20$ mμ. Пленка окиси, посаженная на Zn-электрод прогревом его на воздухе, близка по фотоэлектрохимическим свойствам к пленке, образованной анодной поляризацией. На рис. 2 представлена развернутая осциллограмма, даю-

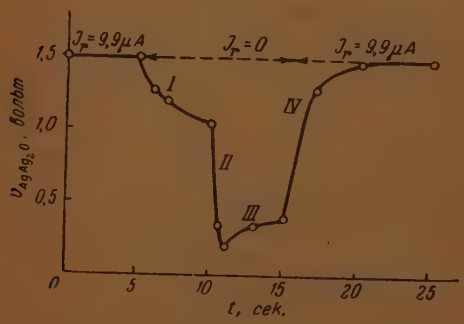


Рис. 2. Зависимость потенциала анодно пассивированного Zn-электрода от поляризации и облучения. I — ток поляризации $I_T = 0$; свет $J = 0$; II — ток поляризации $I_T = 0$; свет $J = A$; III — ток поляризации $I_T = 0$; свет $J = 0$; IV — ток поляризации $I_T = 9{,}9$ μA; свет $J = 0$

щая зависимость потенциала анодно-пассивированного Zn-электрода в зависимости от наличия тока поляризации (I_T) и облучения относительно слабым ($J \simeq 1.10^{-4}$ кал/сек.) монохроматическим светом ($\lambda = 313$ mμ). $I_T = 9{,}9$ μA; $\Delta I_c = I_c - I_T = 33{,}5$ μA при потенциале $V_{Ag \cdot Ag_2O} = +1{,}5$V.

Часть *I* кривой рис. 2 представляет ход спадания потенциала электрода при выключении поляризующего тока. Часть *II* дает ход изменения потенциала электрода под воздействием облучения. Часть *III* показывает возвращение электрода к темновому потенциалу, соответствующему данному состоянию электрода, и часть *IV* дает нарастание потенциала при включении анодно поляризующего тока I_T.

Приведенная кривая представляет необходимый материал для вычисления емкости электрода в темновом процессе, а при наличии данных о зависимости $\Delta I_c = f(V)$ (см. ниже) также и для вычисления емкости в процессе фотоэлектрохимическом.

Емкость темнового электрохимического процесса вычисляется из наклона кривой части *IV* рис. 2, емкость фотоэлектрохимического процесса из наклона кривой части *II* рис. 2 по формуле:

$$C_V = \frac{I}{dV/dt}.$$

Полученные значения емкости из приводимых измерений имеют значение $C \simeq 10\ \mu\ \Phi/см^2$. Равенство емкостей темнового и светового электрохимического процесса свидетельствует, что в том и другом случае происходит один и тот же электрохимический акт — разряд ионов OH'. Анализ причин, приводящих к малым значениям величины электрохимической емкости, будет дан подробно при рассмотрении механизма процесса; сущность их сводится к объемному распределению положительного заряда в полупроводнике ZnO, противостоящего обкладке ионов OH^-, поверхности электрода, прилегающей к раствору.

Если внешний ток равен нулю, то при достаточном времени экспозиции потенциал электрода снижается до значения $V_c = -0{,}7$ V. При наличии внешнего анодного тока потенциал электрода доходит до значения, при котором внешний ток будет равен сумме фототока и тока темнового электрохимического разряда, соответствующего данному потенциалу.

$$I_{внешнее} = I_c = \Delta I_c + I_T.$$

На рис. 3 приведена серия кривых, представляющих потенциал облучаемого Zn-электрода в зависимости от времени: $\Delta V_c = f(t)$ при различных интенсивностях излучения, а следовательно, при различных значениях фотоэлектрохимического тока ΔI_c.

На кривых рис. 3 величины ΔI_c, даны для исходного значения потенциала Zn-электрода $V_{Ag \cdot Ag_2O} = +1{,}5$ V.

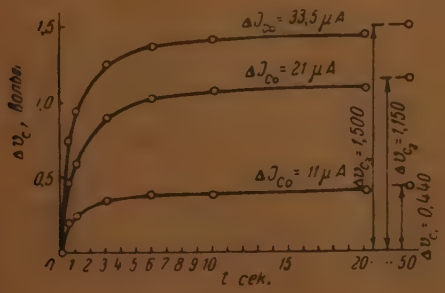


Рис. 3. Зависимость величины светового изменения потенциала Zn-ZnO-электрода от времени при различных интенсивностях облучения. Исходный темновой электрохимический ток одинаков для всех кривых: $I_T = 9{,}9$ μA.

Внешний ток для всех кривых одинаков и равен 9,9 μA. (Значение I_T для $V_T = +1{,}5$ V). Полученный ход кривых находит естественное объяснение на основе представления, что первичным эффектом фотоэлектро-

химического процесса является фототок ΔI_c, пропорциональный интенсивности излучения, а вызываемое им изменение потенциала происходит в соответствии с электрохимической емкостью процесса и накладывающимся влиянием деполяризации, измеряемой темновым электрохимическим током при данном потенциале. Количественная трактовка полученной зависимости дается в разделе, посвященном механизму процесса.

На рис. 4 приведена зависимость величины фотогальванического тока ΔI_c от интенсивности падающего излучения. Применялся достаточно интенсивный источник, конденсированный сплошной спектр ртутной дуги ПРК-2, отфильтрованный через воду. Варьирование интенсивности достигалось посредством сектора переменных раскрытий.

На основании приводимых результатов можно заключить, что линейная зависимость фотогальванического тока от интенсивности излучения сохраняется в достаточно широком интервале и для больших интенсивностей облучения.

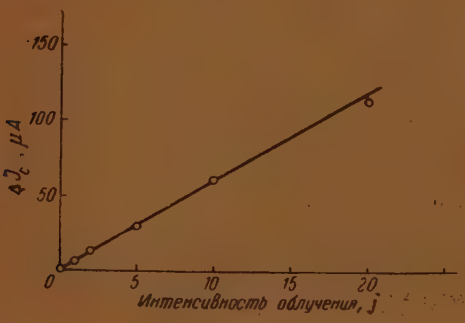


Рис. 4. Зависимость величины фотоэлектрохимического тока ΔI_c от интенсивности облучения J

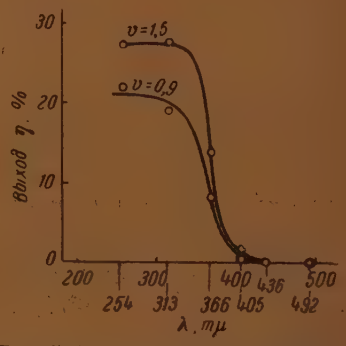


Рис. 5. Зависимость спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса на анодно поляризованном Zn-электроде от потенциала электрода

В связи с идентификацией природы поглощающего и реагирующего комплекса в изучаемом фотоэлектрохимическом процессе особый интерес представляло определение зависимости спектральной чувствительности процесса от потенциала электрода.

На рис. 5 приведены полученные кривые спектральной чувствительности фотоэлектрохимического процесса системы $\overset{+}{Zn}\cdot ZnO\cdot OH^-$ при потенциале $V_{Ag\cdot Ag_2O} = +1{,}5$ V и $V_{Ag\cdot Ag_2O} = 0{,}9$ V. По шкале абсцисс даны длины волн подаваемого излучения в mμ; по шкале ординат — выход электронов в процентах к падающему на электрод количеству квант (без поправки на отражение кварцевой трубки прибора).

Очевидно, как это явствует и из приведенного рисунка, что потенциал электрода, изменяя общую величину фотогальванического тока, т. е. квантовой выход процесса, в то же время не изменяет спектральной чувствительности (красной границы) процесса. Этот факт является вполне закономерным с точки зрения выдвинутого в предыдущем сообщении сенсибилизационного механизма процесса.

Действительно, так как поглощение, определяющее красную границу эффекта, осуществляется объемом окиси цинка, находящейся на электроде, то изменение потенциала, пока оно не меняет поглощающей компоненты, и не влияет на границу эффекта.

Потенциал, однако, может изменять состояние реагирующего комплекса на поверхности электрод/раствор, а также изменяет поле в объеме

окиси цинка, определяющее выход фотоэлектронов на поверхность, и воздействует таким образом на величину фотогальванического тока, т. е. на квантовый выход процесса.

Как указывалось выше, в настоящей работе уделено особенное внимание изучению влияния энергетического уровня системы $\overset{+}{Zn} \cdot ZnO \cdot OH^{-}$, т. е. потенциала электрода, на ход фотоэлектрохимического процесса. На рис. 6 представлена одна из типичных серий измерений, выясняющих зависимость $\Delta I_c = f(V)$. По оси абсцисс отложен потенциал Zn-электрода против $Ag \cdot Ag_2O$ в том же растворе (NaOH 0,1 N); по оси ординат — соответствующий ток в μA.

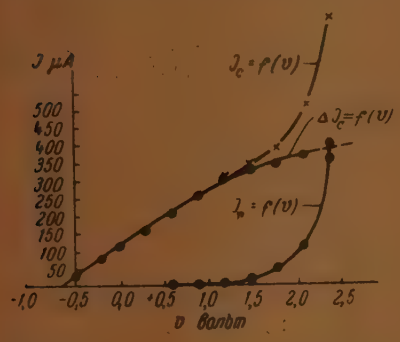


Рис. 6. Зависимость темнового (электрохимического) тока $I_T = f(V)$ и светового (фотоэлектрохимического) тока $\Delta I_c = f(V)$, а также суммарного тока $I_c = f(V)$ от потенциала Zn·ZnO - электрода.

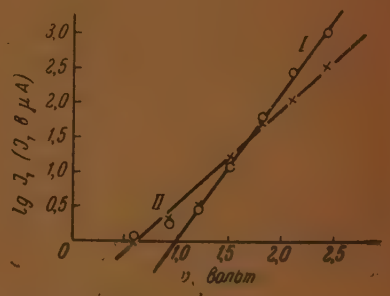


Рис. 7. Кривые темнового кислородного перенапряжения на анодно пассивированном цинковом электроде в растворе 0,1 N NaOH.

Электрод приготовлен из кальбаумовского Zn с поверхностью $S = 2^{7}$ см². Применяемое излучение — сплошной спектр ртутной дуги, отфильтрованный через воду. Нижняя кривая рис. 6 представляет поляризационную кривую Zn-электрода (анодно пассивированного) в темноте. Выраженная в полулогарифмической зависимости, она дает кривую перенапряжения кислорода обычного вида (см. рис. 7).

Верхняя кривая рис. 6 дает зависимость тока от потенциала при облучении электрода. Разность между значениями ординат верхней кривой $I_c = f(V)$ и нижней кривой $I_T = f(V)$ дает интересующую нас зависимость $\Delta I_c = f(V)$, представляемую средней кривой.

Характерно, что зависимость фотогальванического тока от потенциала — линейна и только при больших значениях потенциала обнаруживает тенденцию к насыщению. Такой вид зависимости также вполне естественно было ожидать на основе принятой нами сенсибилизационной схемы фотоэлектрохимического процесса.

Необходимо также заметить, что значение ΔI_c обращается в нуль при потенциале электрода $V \simeq -0{,}7$ V, т. е. при том значении, к которому стремится станционарный потенциал анодно пассивированного Zn-электрода.

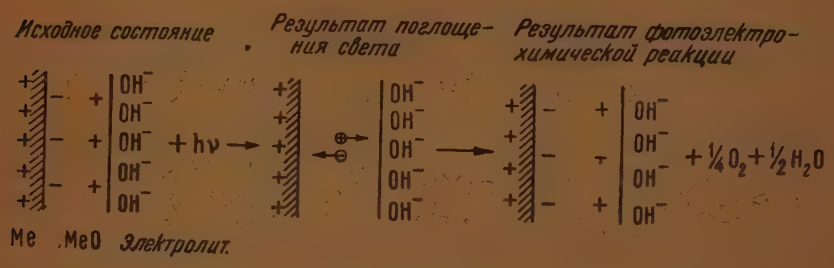
На рис. 7 представлена зависимость темнового электрохимического тока анодно пассивированного Zn-электрода от потенциала в полулографмической шкале: $\lg I_T = f(V)$, характеризующая кислородное перенапряжение Zn·ZnO-электродов, подвергшихся различной степени анодной пассивации.

Как видно из рис. 7, линейная зависимость логарифма тока от потенциала электрода для исследуемой системы выполняется хорошо в ши-

роком интервале потенциалов. Обращает на себя внимание следующий характерный факт: коэффициент B в формуле, описывающей зависимость кислородного перенапряжения от плотности тока $\eta = A + B \lg I$, имеет очень большое значение. Для кривой I рис. 7, соответствующей опыту, представленному на рис. 6 зависимостью $I_T = f(V)$, $B = 680$ mV. Для кривой II, полученной для другого Zn-электрода, $B = 460$ mV. Из этого факта можно сделать, по нашему мнению, только один вывод, а именно, что в изучаемой и подобных системах приложенное напряжение распределяется на падение потенциала в объеме полупроводника (ZnO) и на поляризацию границ раздела фаз. Таким образом, только часть приложенного напряжения приходится на границу раздела окись металла/раствор, определяющая скорость разряда ионов OH^- и выделение кислорода. Этот вывод подтверждается и малыми значениями электрохимической емкости подобных систем ($C \simeq 10\ \mu\ \Phi/см^2$), на что указывалось выше.

Механизм фотоэлектрохимического процесса системы

Как уже указывалось в предыдущем сообщении [1] на основании всей совокупности экспериментальных фактов и, в первую очередь, величины квантового выхода процесса, близкого и единице, спектральной чувствительности процесса, соответствующей поглощению ZnO и значению электрохимической емкости процесса, необходимо принять сенсибилизационный механизм фотоэлектрохимического явления, который грубо схематически можно изобразить следующим образом:



В самом общем случае приложенное напряжение распределится на две границы раздела металл/полупроводник (ZnO) и полупроводник/раствор и на поляризацию объема полупроводника.

Очевидно также, что наличие свободных электронов в полупроводнике, определяющих его темновую проводимость, создаст специфическое распределение потенциала от поверхности раздела в объем полупроводника, напоминающее распределение заряда и потенциала в очень разбавленных растворах электролитов.

Воздействие излучения приводит к образованию в полупроводнике фотоэлектронов и электронных дефектов, т. е. переводит связанные электроны ZnO в зону проводимости. Последним этапом фотоэлектрохимического процесса является разряд фотоэлектронов и электронных дефектов на поверхностях раздела полупроводника, приводящим к электрохимической реакции.

Однако при достаточно высоких значениях электрохимического потенциала системы скорость фотоэлектрохимического процесса при сенсибилизационном механизме будет определяться только подводом фотоэлектронов и электронных дефектов к поверхности раздела полупроводник/раствор, т. е. закон фотоэлектропроводности исследуемой системы

является определяющим для построения количественного механизма фотоэлектрохимического процесса.

Предлагаемый механизм должен в первую очередь объяснить линейную зависимость квантового выхода процесса от электрохимического потенциала системы, наблюдаемую экспериментально, а также характер изменения фотогальванического потенциала во времени, даваемом осциллограммами эффекта, связанный с электрохимической емкостью системы и значениями темнового и светового тока в функции потенциала электрода.

В рассматриваемой системе полупроводник — окись цинка — обладает очень большим коэффициентом поглощения, на что указывает величина квантового выхода, близкая к единице. Следовательно, применяемые в наших опытах слои ZnO порядка $1 \cdot 10^{-6}$ см поглощают практически весь падающий свет. Последнее обстоятельство приводит к очень существенному выводу: распределение возникающих пар зарядов — электрона, перешедшего на уровень проводимости, и свободного электронного дефекта будет подчиняться экспоненциальному закону в соответствии с уравнением Ламберта

$$N = \frac{A}{h\nu} = J_0 - J = J_0 (1 - e^{-\mu l}),$$

где N — общее количество возникших пар зарядов в толщине плупроводника l при начальной интенсивности падающего излучения J_0 и коэффициенте поглощения μ. Тогда интересующее нас распределение возникающих в результате воздействия света зарядов выразится:

$$\frac{dN}{dl} = \mu J_0 e^{-\mu l}.$$

Мы уже отмечали выше, что приложенное напряжение к системе Zn·ZnO/раствор распределится в общем случае на обе границы раздела и в объеме полупроводника, однако для изучаемого фотоэлектрохимического процесса основной интерес представляет изменение скачка потенциала на границе полупроводник/раствор. Мы здесь ограничимся поэтому рассмотрением случая, когда поляризуется в основном интересующая нас граница ZnO/раствор,— это будет иметь место при не слишком низкой концентрации электронов в полупроводнике, причем заряды распределены в полупроводник диффузно, и тем самым реализуется экспоненциальное изменение потенциала от границу раздела вглубь полупроводника. Тогда приложенное напряжение V_0 будет равно изменению потенциала на границе раздела ZnO/раствор

$$V = V_0 (1 - e^{-\alpha l}).$$

Предполагается, что интенсивность облучения достаточно мала. Возникшие фотоэлектроны не повлияют на характер распределения потенциала. Принятое распределение отвечает данной концентрации всех электронов.

Тогда интересующую нас напряженность поля E можно выразить в функции расстояния от границы раздела:

$$E = \frac{dV}{dl} = \alpha V_0 e^{-\alpha l}.$$

Следуя положениям, принимаемым А. Ф. Иоффе [2] и Флексингом [3] для объяснения фотопроводимости простейших систем, можно для нашего случая записать:

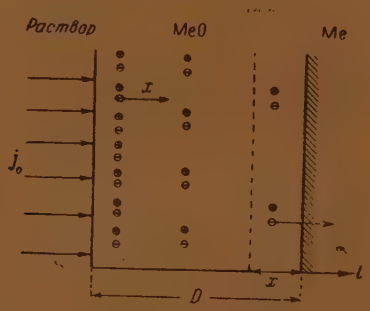
$$dI = dN\varepsilon \frac{x}{D}$$

где:

$$x = kE = uTE = u\tau\alpha V_0 e^{-\alpha l},$$

т. е. прирост тока в изучаемой системе под действие света равен числу возникших зарядов, умноженному на эффективный путь x заряда ε в полупроводнике толщины D. Причем x является функцией напряженности поля E и численно равен подвижности электрона фотопроводимости u на время существования τ и напряженности поля E, выраженной в функции расстояния от границы раздела l. Характер проводимости специфической системы, участвующей в рассматриваемом фотоэлектрохимическом процессе, a priori не может быть определен. Для кристаллической окиси цинка принимается электронная фотопроводимость [4]. Рассмотрим поэтому, к какой зависимости приведет принятие электронной проводимости для изучаемой системы и всех сформулированных условий.

В целях удобства интегрирования определим отдельно ток, создаваемый фотоэлектронами, возникающими в слое от $l = 0$ до $l = D - x$, обозначив его I_I^-, и в слое $l = D - x$ до $l = D$, обозначив его I_{II}^-. Значок — указывает, что ток обязан электронной проводимости. Сформулированные условия изображены на схеме:



Тогда получаем:

$$I_I^- = \int_0^{D-x} \varepsilon \frac{dN}{dl} \frac{x}{D} dl = \int_0^{D-x} \frac{\varepsilon\mu}{D} J_0 e^{-\mu l} \cdot u\tau\alpha V_0 e^{-\alpha l} dl =$$

$$= \varepsilon u\tau\alpha\mu \frac{J_0 V_0}{D} \int_0^{D-x} e^{-(\alpha+\mu) l} dl = \frac{\varepsilon u\tau\alpha\mu}{(\alpha+\mu)} \frac{J_0 V_0}{D} e^{-(\alpha+\mu) l} \Big|_0^{D-x}$$

Окончательно:

$$I_I^- = A \frac{J_0 V_0}{D} (1 - e^{-(\alpha+\mu)(D-x)},$$

где

$$A = \frac{\varepsilon u\tau\alpha\mu}{\alpha + \mu}.$$

$$I_{\text{II}}^{-}=\int\limits_{D}^{D-x}\varepsilon\frac{dN}{dl}\,dx=-\int\limits_{D}^{D-x}\varepsilon\mu J_0 e^{-\mu l}\,u\tau\alpha^2 V_0 e^{-\alpha l}\,dl=$$

$$=-\varepsilon u\tau\alpha^2\mu J_0 V_0\int\limits_{D}^{D-x}e^{-(\alpha+\mu)l}dl=\frac{-\varepsilon u\tau\alpha^2\mu J_0 V_0}{\alpha+\mu}e^{-(\alpha+\mu)l}\Bigg|_{D}^{D-x},$$

окончательно:

$$I_{\text{II}}=A\alpha J_0 V_0\left(e^{-(\alpha+\mu)(D-x)}-e^{-(\alpha+\mu)D}\right).$$

Следовательно, общий ток электронной фотопроводимости будет равен:

$$I=I_{\text{I}}^{-}+I_{\text{II}}^{-}=A\frac{J_0V_0}{D}\left(1-e^{-(\alpha+\mu)(D-x)}\right)+$$

$$+A\alpha J_0 V_0\left(e^{-(\alpha+\mu)(D-x)}-e^{-(\alpha+\mu)D}\right)=$$

$$=A\frac{J_0V_0}{D}\left[1-\alpha De^{-(\alpha+\mu)D}-(1-\alpha D)\,e^{-(\alpha+\mu)(D-x)}\right].$$

Полагая $\frac{x}{D}=\frac{V}{V_s}$, где V потенциал, соответствующий свободному пути фотоэлектрона x, а V_s — потенциал насыщения, и заменяя $x=\frac{V}{V_s}\cdot D$, получаем:

$$I^{-}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[1-De^{-(\alpha+\mu)D}-(1-\alpha D)\,e^{-(\alpha+\mu)\left(D-\frac{V}{V_s}D\right)}\right].$$

В рассматриваемых условиях поглощения, близкого к полному, толщина слоя полупроводника $D\gg\frac{1}{\alpha+\mu}$, следовательно, с достаточным приближением можно пренебречь вторым членом уравнения, и окончательно получаем:

$$I^{-}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[1-(1-\alpha D)\,e^{-(\alpha+\mu)\left(D-\frac{V}{V_s}D\right)}\right].$$

Когда потенциал V (приложенное напряжение) равен потенциалу насыщения V_s, выражение для фотоэлектрохимического тока получает предельный вид:

$$I_s^{-}=A\alpha J_0 V_s=A'J_0V_s,$$

т. е. получает постоянное значение.

При значениях $V\to 0$ получаем тривиальное решение $I_{V=0}=0$. Наиболее интересен случай, когда $\frac{V}{V_s}\ll 1$, т. е. исследуемая система находится при значениях потенциала, далеких от насыщения. В этом случае, очевидно, значением $\frac{V}{V_s}D$ в экспоненте можно пренебречь по сравнению с величиной D, и получается линейная зависимость фототока от потенциала

$$I^{-}\simeq A'J_0V.$$

Таким образом характер уравнения удовлетворяет основным экспериментальным фактам, характеризующим зависимость $I_c=f(V)$. Однако при объяснении закономерностей фотоэлектрохимического тока на основе электронной фотопроводимости полупроводника ZnO нам не вполне ясен физический механизм поддержания электронейтральности системы, имеющей место при стационарном процессе. Рассмотрим поэтому, к ка-

кому соотношению параметров, определяющих фотоэлектрохимический ток, мы приходим, если принять фотопроводимость за счет электронных дефектов (дырок) или при смешанной электронно-дырочной проводимости.

Поступая аналогично предыдущему и учитывая обратное влияние поля и неравномерности распределения зарядов, получаем для тока за счет дырочной проводимости:

$$I_{\mathrm{I}}^{+}=\int_{x}^{D}\varepsilon\frac{dN}{dl}\frac{x}{D}\,dl=\frac{\varepsilon u\tau\alpha\mu}{(\alpha+\mu)}\frac{J_0V_0}{D}\left(e^{-(\alpha+\mu)x}-e^{-(\alpha+\mu)D}\right),$$

$$I_{\mathrm{II}}^{+}=\varepsilon\int_{0}^{x}\frac{dN}{dl}\,dx=\frac{\varepsilon u\tau\alpha^2\mu}{\alpha+\mu}J_0V_0\left(1-e^{-(\alpha+\mu)x}\right).$$

$$I^{+}=I_{\mathrm{I}}^{+}+I_{\mathrm{II}}^{+}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[\alpha D-e^{-(\alpha+\mu)D}+(1-\alpha D)\,e^{-(\alpha+\mu)x}\right].$$

Здесь, как и ранее, интегрирование разбито на два этапа, дающие токи I_{I} и I_{II}, значок + отмечает дырочный характер фотопроводимости, определяющей ток I^{+}.

Применяя ранее принятые допущения о соотношении между толщиной пленки и обратными величинами коэффициентов распределения потенциала и поглощения

$$D\gg\frac{1}{\alpha+\mu}$$

и заменяя x его значением

$$x=\frac{V}{V_s}D,$$

получаем окончательно:

$$I^{+}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[\alpha D+(1-\alpha D)\,e^{-(\alpha+\mu)\frac{V}{V_s}D}\right].$$

При достижении потенциала насыщения $V=V_s$ и в этом случае получаем постоянное значение фототока

$$I^{+}=A\alpha J_0V_s=A'J_0V_s.$$

Но для малых значений $\frac{V}{V_s}$, в отличие от электронной проводимости, принятие проводимости дырочной не приводит к линейной зависимости фототока от потенциала.

Разлагая в ряд и выполняя необходимые преобразования, получаем для области, далекой от потенциала насыщения:

$$I^{+}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[1-(\alpha^2+\mu\alpha)D^2\frac{V}{V_s}\right]=A\frac{J_0V_0}{D}(1-BV).$$

Очевидно, что полученную экспериментальную зависимость $\Delta I_c=f(V)$ (см. рис. 6) нельзя объяснить наличием дырочной проводимости у ZnO на основе принятой нами схемы процесса. Определение вида зависимости $\Delta I_c=f(V)$ для электронно-дырочной проводимости в условиях, принятых нами при анализе фотоэлектрохимического процесса, в общем случае затруднительно; для простейшего случая равенства эффективных путей зарядов в полупроводнике получаем соотношение:

$$I=I^{-}+I^{+}=A\frac{J_0V_0}{D}\left[1+\alpha D+(1-\alpha D)\left(e^{-(\alpha+\mu)\frac{V}{V_s}D}-e^{-(\alpha+\mu)\left(D-\frac{V}{V_s}D\right)}\right)\right].$$

Для тока насыщения $V = V_s$ получаем

$$I_s = 2A\alpha J_0 V_s = 2A' J_0 V_s.$$

Для значений $\frac{V}{V_s} < 1$ и в этом случае, естественно, мы не получаем линейной зависимости $\Delta I = f(V)$, наблюдаемой экспериментально.

На современном уровне развития электрохимии систем, включающих границы раздела полупроводников с металлом и раствором, дальнейшее прецизирование изложенной схемы механизма фотоэлектрохимического процесса системы Zn·ZnO/раствор вряд ли целесообразно. Нам хотелось только указать на путь использования экспериментальных величин, полученных в настоящей работе, для определения численного значения констант, входящих в вышеразобранные уравнения, описывающие исследуемый фотоэлектрохимический процесс. Распространяя представления Гуи [5] о диффузности двойных электрических слоев на границе раздела на полупроводники и учитывая, что в случае полупроводника типа ZnO смещаются под влиянием поля заряды только одного знака (электроны), можем записать

$$q = q_0 e^{-\alpha l},$$

где q заряд, распределенный в полупровдинке, l — расстояние от границы раздела полупроводник/раствор. Далее, исходя из сформулированных выше простейших условий, полагающих, что в результате приложенного напряжения поляризуется только граница раздела полупроводник/раствор, получаем:

$$V = \frac{4\pi}{K}\int_0^l q\,dl = \frac{4\pi}{K} q_0 \int_0^l e^{-\alpha l}\,dl = \frac{4\pi q_0}{K\alpha}(1 - e^{-\alpha l}).$$

Значение потенциала V отсчитывается от границы раздела и приобретает практически полное значение в объеме полупроводника с диэлектрической константой K на достаточном расстоянии l_1. Следуя Гуи, определяем значение центра тяжести заряда для нашей системы:

$$\bar{l} = \frac{1}{q_0}\int_0^\infty l\rho\,dl = -\frac{1}{q_0}\int_0^\infty e\frac{dq}{dl}\,dl.$$

Интегрируя по частям и учитывая, что $qx \to 0$, когда $x \to \infty$, получаем:

$$\bar{l} = \frac{1}{q_0}\int_0^\infty q\,dl = \frac{1}{q_0}\int_0^\infty q_0 e^{-\alpha l}\,dl = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha l}\Big|_0^\infty = \frac{1}{\alpha}.$$

Следовательно, при заданном нашим условием распределении заряда и потенциала расстояние до центра тяжести заряда равно обратной величине константы α.

Далее, так как $V_0 = \frac{4\pi}{K}\bar{l}q_0$, то $\alpha = \frac{1}{l} = \frac{4\pi C}{K}$, и можно записать:

$$V = \frac{4\pi q_0}{K\alpha}(1 - e^{-\alpha l}) = V_0(1 - e^{-\alpha l}) =$$

$$= V_0\left(1 - e^{-\frac{4\pi C}{K} l}\right).$$

Тем самым дана связь между экспериментально определяемыми величинами, в первую очередь электрохимической емкостью C и характерной константной a, введенной в уравнения, описывающие механизм фото-

электрохимического процесса. Значения получаемой емкости исследуемой системы $\overset{+}{Zn}\cdot ZnO\cdot OH^-$ $C \simeq 10$ μФ/см² откуда:

$$\alpha = \frac{4\pi C}{K} = \frac{4\pi\cdot 9\cdot 10^6}{K} \simeq 1\cdot 10^7 \text{ см}^{-1}.$$

Выше нами уже отмечалось, что в сенсибилизационном фотоэлектрохимическом процессе при достаточно высоком значении потенциала системы стадией, определяющей скорость суммарного процесса, будет подвод зарядов, образовавшихся в результате действия излучения, к реакционноспособному комплексу. Рассмотрим некоторые относящиеся к этому вопросу закономерности элементарного фотоэлектрохимического акта.

Так, в прямом фтоэлектрохимическом процессе поглощение излучения и электрохимическая реакция осуществляются одной и той же компонентой системы, фотогальванически активным комплексом, и красная граница эффекта непосредственно характеризует необходимую энергию активации элементарного акта при данном потенциале системы. В общем случае здесь будет действительно соотношение:

$$h\nu_0 = W_V = W_0 - \alpha\Delta V,$$

где ν_0 частота излучения красной границы эффекта, W — энергия активации фотогальванической реакции, V — потенциал системы. Подробное рассмотрение этой зависимости дано в работе, посвященной фотогальваническим явлениям на золоте [6].

При сенсибилизационном механизме фотоэлектрохимического процесса функции поглощения и электрохимической реакции разделены между двумя компонентами системы: — сенсибилизатором (в рассматриваемом случае ZnO) и реагирующим комплексом (ионами OH^-, адсорбированными на поверхности раздела сенсибилизатор/раствор). В этом случае красная граница эффекта, определяемая границей поглощения сенсибилизатора ZnO, имеет иную сущность. Минимально действующий квант $h\nu_0$ здесь характеризует собой энергию возбуждения электрона сенсибилизатора и в рассматриваемом процессе определяет величину эффективного изменения фотоэлектрохимического окислительно-восстановительного потенциала системы. Чем больше энергия возбуждения электронов сенсибилизатора, тем более высокий фотоэлектрохимический окислительно-восстановительный потенциал может приобрести система при действии поглощаемого излучения; таким образом при сенсибилизационном механизме должно иметь место соотношение:

$$V_{\substack{\text{окисл.-восст.}\\ \text{световое}}} = V_{\substack{\text{окисл.-восст.}\\ \text{темновое}}} + kh\nu_0$$

и соответственно энергия активации фотогальванического акта при потенциале V будет:

$$W = W_0 - \alpha V_{\substack{\text{окисл.-восст.}\\ \text{световое}}} = W_0 - \alpha\left(V_{\substack{\text{окисл.-восст.}\\ \text{темновое}}} + kh\nu_0\right).$$

Физическая интерпретация величины k представляет одну из важнейших задач построения теории фотоэлектрохимических процессов, сейчас мы полагаем только, что в пределе она стремится к единице.

В рассматриваемой системе Zn^+. $ZnO.OH^-$ происходит только один этап окислительно-восстановительного процесса, а именно окисление иона: $OH^- \rightarrow OH + e$, с переходом электрона через сенсибилизатор в металл. (Вторая половина процесса, восстановление: $H^+ + e \rightarrow H$, происходит на другом электроде.)

Значение потенциала, при котором может происходить акт $OH^- \leftrightarrows OH$, находится на 2V положительнее нормального водородного потенциала,

т. е. при значении относительно потенциала применяемого нами стандартного электрода $V_{Ag \cdot Ag_2O}=1{,}6V$. Действием света потенциал прохождения этого акта с измеримой скоростью снижается до значений $V=-0{,}65V$, т. е. изменяется на величину $\Delta V=2{,}25V$. Предельное значение (при $k \to 1$) фотоэлектрохимического окислительно-восстановительного потенциала для $ZnO.OH^-$ должно смещаться на величину $h\nu_0=3{,}2$ V. Следовательно, если окись цинка будет находиться при потенциале $V=-1{,}6$ V, смещенным на 3,2 V относительно потенциала темнового акта: $OH^- \rightleftarrows OH$, то фотоэлектохимический процесс разряда при действии излучения возможен.

Из приведенного рассмотрения вопроса следует один важный вывод: коллоидная частица окиси цинка, находящаяся в пределах указанных значений потенциала, должна приводить к разложению воды под действием поглощаемого излучения. Как известно, последний факт действительно имеет место. Упрощенно рассматривая элементарный акт фотоэлектрохимического процесса:

$$ZnO.OH^- + h\nu \to \overset{e}{Zn}\overset{\ominus}{O}.\ OH^- \to ZnO.OH + e,$$

исходя из значений электрохимического потенциала, а не абсолютных величин энергий, определяющих общую энергию акта, мы пытались избежать введения в рассмотрение недостаточно определенных величин (энергии адсорбции OH и OH^-, энергии гидратации адсорбированного иона и т. д.). В свете полученного вывода об энергетической возможности протекания фотоэлектрохимического разложения воды на коллоидной частице ZnO и без приложенного внешнего напряжения приобретает особый интерес влияние поля, создаваемого адсорбцией ионов на сенсибилизаторе типа ZnO.

Нам кажется, что наши уравнения, дающие зависимость $\Delta I_c=f(V)$, т. е. квантовый выход фотоэлектрохимического процесса в функции потенциала системы, приложимы и к коллоидным частицам гетерогенного сенсибилизатора типа ZnO, «тянущий» потенциал которых определяется адсорбированными ионами растворителя или самого реагирующего комплекса.

В этой связи получает естественное объяснение положение, выдвигаемое Шпольским [7], что сенсибилизация происходит не обязательно за счет уменьшения выхода флюоресценции. Действительно, наличие электрического поля, создаваемого акцептором или донором электрона, адсорбированного поверхностью сенсибилизатора, может увеличивать выход сенсибилизации за счет уменьшения доли рассеиваемой энергии (увеличение эффективности подхода фотоэлектронов к поверхности раздела сенсибилизатор/раствор), не идущей и без сопутствующего процесса сенсибилизации, на флюоресценцию. Исследование зависимости выхода флюоресценции ZnO от потенциала анодно поляризованного цинкового электрода представило бы поэтому исключительный интерес.

Экспериментальные результаты настоящей работы могут быть использованы для выяснения природы анодной пассивации цинка и, в частности, характера поверхности цинка, находящегося в пассивном состоянии. Подробное рассмотрение вопроса о применении фотоэлектрохимического метода к исследованию процессов пассивности и коррозии металлов, в частности, для изучения природы защитных пассивирующих пленок на металлах проводится автором в публикуемой работе, посвященной воздействию излучения на пассивный железный электрод.

В заключение рассмотрим зависимость изменения потенциала электрохимической системы, подвергающейся воздействию излучения, от времени $\Delta V_c=f(t)$, так как она наиболее полно включает в себя влияние всех электрохимических и оптических факторов и в то же время под-

дается прекрасной экспериментальной проверке методом снятия осциллограмм фотогальванического эффекта.

Воспользуемся ранее выведенным дифференциальным уравнением кинетики фотоэлектрохимического процесса [6]

$$\Delta I_c = C\frac{dV}{dt} + I_{T_0} - I_{T_0} e^{\beta(V_c - V_{T_0})}.$$

Здесь ΔI_c световой ток в момент времени t; I_{T_0} начальный темновой ток, V_c и V_{T_0} потенциалы облучаемого и темнового электрода; $V_c - V_{T_0} = \Delta V_c$ — изменение потенциала под воздействием излучения к моменту времени t; C действующая емкость электрода; β — константа.

Поясним эту зависимость анализом соотношения дифференциалов возникающей величины фотоэлектрохимического тока:

$$dQ_c = dQ_{c\,\text{емкостное}} + dQ_{c\,\text{разрядное}}.$$

Эта строка гласит, что возникшее количество фотоэлектронов dQ_c будет израсходовано на изменение потенциала электрода в соответствии с его поляризационной емкостью ($dQ_{c\,\text{емкостное}}$) и на изменение разрядного электрохимического тока в соответствии с законом изменения электрохимического тока от потенциала ($dQ_{c\,\text{разрядное}}$), следовательно:

$$dQ_c = \Delta I_c dt = CdV + (I_{T_0} - I_T)dt.$$

Полагая, что зависимость разрядного электрохимического тока от потенциала подчиняется экспоненциальному закону, т. е.

$$I_T = I_{T_0} e^{-\beta\Delta V_c},$$

получаем

$$\Delta I_c dt = CdV + I_{T_0}(1 - e^{-\beta\Delta V_c})dt.$$

Разделив на dt, приходим к вышеприведенному дифференциальному уравнению кинетики фотоэлектрохимического процесса. Разделив переменные, можно провести интегрирование

$$\int \frac{CdV}{\Delta I_c + I_{T_0} e^{-\beta\Delta V_c} - I_{T_0}} = t + \text{const},$$

Здесь $\Delta I_c = f(V) = \Delta I_{c_0} - \alpha\Delta V_c$, в соответствии с ранее полученной зависимостью фотоэлектрохимического тока от потенциала. Значение α определяется из условия, что при $\Delta V_c = V_0$ получаем $\Delta I_c = 0$; откуда $\alpha = \frac{\Delta I_{c_0}}{V_0} = \operatorname{tg}\omega$, где ω угол наклона кривой $\Delta I_c = f(V)$.

Общее решение настоящего уравнения даже при условии принятия простейшей линейной зависимости $\Delta I_c = f(V)$ приводит к громоздким выражениям. Ограничимся поэтому рассмотрением двух наиболее интересных случаев, допускающих упрощение подинтегрального выражения.

При условии $\Delta I_c \gg I_{T_0}$ или при $\Delta I_{c_0} \cong \Delta I_{T_0}$, но $\Delta V_c > \frac{1}{\beta}$ можно пренебречь членом $I_{T_0} e^{-\beta\Delta V_c}$ (но не членом I_{T_0}!). Тогда:

$$\int \frac{CdV}{\Delta I_{c_0} - I_{T_0} - \alpha\Delta V_C} = t + \text{const}.$$

И так как величина электрохимической емкости C для изученной системы сохраняет в большом интервале потенциалов постоянное значение, получаем:

$$-\frac{C}{\alpha}\ln(\Delta I_{c_0}-I_{T_0}-\alpha\Delta V_c)=t+\text{const},$$

$$\Delta I_{c_0}-I_{T_0}-\alpha\Delta V_c=Ae^{-\frac{\alpha t}{c}}.$$

определим A из условия: при $t=0$, $\Delta V_c=0$, откуда $A=\Delta I_{c_0}-I_{T_0}$. Преобразуя, получаем:

$$\Delta V_c=\frac{\Delta I_{c_0}-I_{T_0}}{\alpha}\left(1-e^{-\frac{\alpha t}{c}}\right).$$

Заменяя α ее значением, определенным выше, получаем окончательно:

$$\Delta V_c=\frac{\Delta I_{c_0}-I_{T_0}}{\Delta I_{c_0}}V_0\left(1-e^{-\frac{\Delta I_{c_0}}{V_0C}t}\right).$$

На рис. 8 графики *2, 3, 4* передают настоящую зависимость. Экспериментальные точки обозначены кружками.

Второй случай, допускающий упрощение подинтегрального выражения, будет при условии, что $\Delta V_c<\frac{1}{\beta}$. Разлагая в ряд экспонент и ограничиваясь первыми двумя членами, получаем:

$$I_{T_0}e^{-\beta\Delta V_c}=I_{T_0}(1-\beta\Delta V_c).$$

Следовательно, можно записать для малых значений ΔV_c:

$$\int\frac{CdV}{\Delta I_{c_0}-\alpha\Delta V_c+I_{T_0}e^{-\beta\Delta V_c}-I_{T_0}}=\int\frac{CdV}{\Delta I_{c_0}-\alpha\Delta V_c-I_{T_0}\beta\Delta V_c},$$

согласно предыдущему:

$$\int\frac{CdV}{\Delta I_{c_0}-(\alpha+I_{T_0}\beta)\Delta V_c}=t+\text{const}.$$

Проводя преобразования аналогично первому рассмотренному случаю получаем:

$$\Delta V_c=\frac{\Delta I_{c_0}}{\alpha+\beta I_{T_0}}\left(1-e^{-\frac{\alpha+\beta I_{T_0}}{C}t}\right).$$

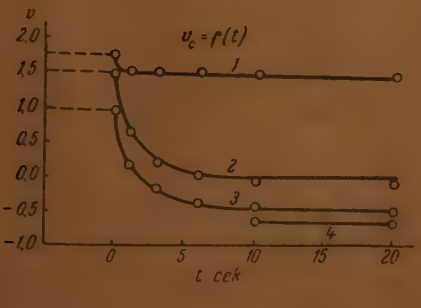


Рис. 8. Зависимость величины фотогальванического изменения потенциала Zn·ZnO-электрода от времени при различном соотношении исходных фотоэлектрохимического ΔI_{c_0} и электрохимического I_{T_0} токов. Емкость электрода $C=10$ μ Ф. Интенсивность облучения одинакова для всех кривых. Кривая *1* — $\Delta I=12{,}8$ μA; $I_T=16{,}2$ μA; кривая *2* — $\Delta I_{c_0}=11{,}0$ μA; $I_T=3{,}5$ μA; кривая *3* — $\Delta I_{c_0}=7{,}8$ μA; $I_T=0{,}9$ μA, кривая *4* — ΔI_{c_0}; $I_T=0{,}0$ μA.

Заменяя α ее значением и учитывая, что для исследуемой системы наклон кривых кислородного перенапряжения в полулогарифмической

шкале дает значение $B = \frac{1}{\beta} = 0{,}500$ V, получаем приближенно для данного случая:

$$\Delta V_c \cong \frac{\Delta I_{c_0} V_0}{\Delta I_{c_0} + 2 I_{T_0} V_0} \left(1 - e^{-\frac{\Delta I_{c_0} + 2 I_{T_0} V}{V_0 c} t}\right)$$

Кривая *1* рис. 8 представляет настоящую зависимость. Кружками нанесены экспериментвьные результаты.

Настоящее исследование было предпринято в значительной мере под влиянием мыслей, высказанных акад. А. Н. Терениным в докладе на Московском электрохимическом семинаре, посвященном рассмотрению влияния потенциала электрода на выход флюоресценции ZnO. Автор выражает свою признательность акад. А. Н. Теренину за ценную дискуссию.

Выражаю также благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к работе и обсуждению результатов.

Выводы

1. Открыт и исследован исключительно высокий фотогальванический эффект на анодно пассивированном Zn-электроде, на порядок величины превышающий все наблюдавшиеся эффекты этого рода и имеющий абсолютный квантовый выход в области сплошного поглощения ZnO порядка единицы.

2. Установлен сенсибилизационный механизм фотоэлектрохимического процесса, создающий высокую эффективность действия излучения на анодные процессы, заключающийся в поглощении излучения всем объемом окислов, присутствующих на пассивированном электроде, и передаче электронов и их дефектов с высокой потенциальной энергией к поверхностям раздела металл/полупроводник и полупроводник/раствор, где происходят акты электрохимического разряда.

3. Показана прямая связь между механизмом эффективных фотогальванических явлений на электродах и механизмом гетерогенной (пигментной) сенсибилизации в растворах, заключающаяся в однотипном фотоэлектрохимическом характере обоих процессов.

4. В исследовании показана эффективность фотоэлектрохимического метода для изучения анодных процессов, в частности, механизма и природы пассивирования металлов, а также возможность применения фотоэлектрохимического метода к исследованию процессов гетерогенной сенсибилизации в растворах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., **21**, 983, 1947.
2. А. Ф. Иоффе, Электронные полупроводники, Гостеориздат, 1933.
3. W. Flechsig, Z. f. Phys., **46**, 788, 1927.
4. А. Н. Теренин и Гачковский, Изв. АН СССР, стр. 805, 1936. Вергунас и Гаврилов, ДАН СССР, **57**, 31, 1947. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, АН СССР, 1947.
5. M. Gouy, J. de Physique (4), **9**, 457, 1910.
6. В. И. Веселовский, Журн. физ. хим., **20**, 269, 1946.
7. Э. В. Шпольский и Е. В. Гришкун, Журн. физ. хим., **19**, 107, 1945.

К МЕХАНИЗМУ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

А. Б. Налбандян

Проблема изучения механизма окисления углеводородов — одна из наиболее сложных и трудных проблем кинетики. Трудность связана с тем обстоятельством, что скорости окисления углеводородов при низких температурах не поддаются измерениям, а при высоких температурах, когда они становятся измеримыми, исследование осложняется новыми явлениями. На основной процесс окисления начинают накладываться побочные реакции, обычно протекающие с той же скоростью, что и основные. В результате такого сплетения главных и второстепенных процессов картина окисления сильно усложняется. Поэтому одни кинетические исследования не в состоянии однозначно решить вопрос о механизме этих реакций. Только систематическое изучение отдельных элементарных процессов окисления может в конечном счете привести к правильному представлению о механизме этих сложных реакций.

Нам кажется, что при попытках такого детального исследования механизма реакции необходимым условием является инициирование основной реакции окисления в условиях, когда число и скорости побочных процессов сведены до минимума.

Один из наиболее мощных методов, облегчающих возможность проникновения в интимную природу элементарных химических процессов,— это метод фотохимического исследования.

В нашей работе, посвященной изучению механизма окисления метана, этого наиболее простого и наиболее инертного представителя углеводородов, также применяется фотохимический метод исследования [1, 2].

Прямых фотохимических исследований, посвященных окислению метана, насколько нам известно, нет. И это естественно, если учесть, что в обычных условиях экспериментирования метан в доступной для исследования спектральной области прозрачен. Что касается атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации кислорода в шумановской спектральной области, то они, как было показано рядом исследователей и подтверждено нашими собственными опытами, весьма неохотно вступают в реакцию с метаном. При постановке настоящего исследования перед нами стояла задача, найти такой способ инициирования реакции метана с кислородом, при котором термическое возбуждение ее еще не имеет места. Такой путь наметился после работы Морикава, Бенедикта и Тайлора [3]. Эти авторы показали, что под действием резонансного излучения ртутнокварцевой лампы в смеси метана с дейтериометаном в присутствии паров ртути происходит обменная реакция. Обменная реакция была установлена также в смеси метана с дейтерием. На основании этих данных авторы делают вывод о первичном процессе. По их мнению, вероятным процессом является расщепление метана под действием возбужденных атомов ртути по схеме:

$$Hg(^3P_1) + CH_4 = Hg(^1S_0) + CH_3 + H.$$

Образовавшийся свободный метильный радикал в зависимости от температуры и давления реагирует с дейтерием, осуществляя процесс обмена,

например, по схеме: $CH_3+D_2=CH_3D+D$. При более высоких температурах атом дейтерия, реагируя с метаном, дает

$$D + CH_3 = CH_4 + HD \quad \text{и т. д.}$$

Эта гипотеза о сенсибилизированном ртутью распаде метана на метильный радикал и атом водорода нам показалась вполне вероятной и мы решили исследовать влияние этих частиц на реакцию окисления метана. С самого начала следует отметить, что атомы водорода, заранее примешанные к смеси CH_4+O_2, не приводят к тем результатам, которые излагаются в настоящей работе. По этой причине интенсивную реакцию, наблюденную нами, мы целиком относим за счет действия метильных радикалов. Постановка опытов по влиянию метильных радикалов на реакцию окисления метана тем более важна, что, судя по работам Райса и его сотрудников [4], а также по новейшим данным Эльтентона [5], применившего в своих интересных опытах масспектрометрический метод, первичным продуктом термического распада метана также является свободный метильный радикал. Как будет показано ниже, свободный метильный радикал, полученный под действием возбужденных атомов ртути, в наших опытах реагирует с кислородом в условиях, когда термическая реакция вовсе не идет. В первом же элементарном акте образуется молекула формальдегида с одновременным вовлечением в реакцию нескольких десятков новых молекул метана и кислорода. Исследование проводилось последовательно по следующим трем направлениям: а) определение продуктов реакции в стационарных условиях, б) измерение квантового выхода и его температурной зависимости, в) исследование промежуточных продуктов реакции в динамических условиях.

I. Опыты в стационарных условиях

Методика и результаты экспериментов

Источником света служила кварцевая ртутная лампа типа ПРК-2, выпускаемая Московским электроламповым заводом. При установившемся режиме лампа работает при напряжении 70V и токе 3,25 А. Для уменьшения самообращения резонансной линии 2537 Å кварцевая лампа во время ее работы обдувалась потоком воздуха от настольного вентилятора. Реакционным сосудом служила кварцевая трубка диаметром примерно 4,2 см, объемом ~ 160 см³, с впаянными к ее концам плоскопараллель-

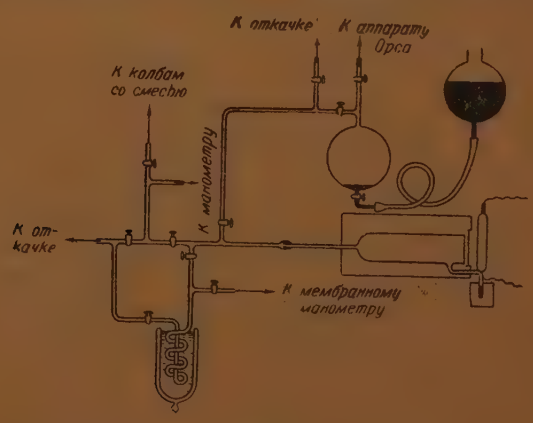


Рис. 1

ными прозрачными окошками. Реакционный сосуд помещался в электрическую печь цилиндрической формы. Температура печи поддерживалась постоянной ручной регу-

лировкой тока. Источник света был отделен от реакционного сосуда кварцевым окошком, вмазанным в торец печи. Изменение давления, наблюдаемое в реакционном сосуде во время освещения, измерялось чувствительным мембранным манометром. Для вымораживания и дальнейшего определения количества конденсируемых продуктов реакции к реакционному сосуду была напаяна спиральная ловушка, которая при откачке продуктов реакции погружалась в дьюаровский стакан с жидким кислородом. Схема установки представлена на рис. 1.

Наряду с определением упругости конденсируемых продуктов реакции проводился газовый анализ. Для этой цели смесь, подвергнутая облучению, перепускалась в заранее откачанный сосуд емкостью 500 см³, в котором она посредством ртути сжималась до атмосферного давления и затем перепускалась в бюретку аппарата Орса для газового анализа. Кислород получался электролитически. Для удаления следов водорода газ пропускался через трубку, набитую платинированным асбестом, помещенную в печь, нагретую до 350°С. Для освобождения от других примесей кислород пропускался через систему ловушек, погруженных в дьюаровские стаканы с жидким кислородом.

Использованный нами метан вначале получался синтетически путем прокаливания ацетата натрия с натронной известью. Затем был использован метан, полученный с полей аэрации. Метан, полученный с полей аэрации, вначале очищался от примесей углекислоты пробулькиванием его через концентрированный раствор калийной щелочи. Затем он подвергался сжижению в ловушке, погруженной в жидкий азот. Чтобы освободиться от примесей, жидкий метан перегонялся из одной ловушки в другую с откачкой верхней фракции. Затем производилась окончательная перегонка средней фракции в заранее откачанную колбу. Анализ полученного таким образом метана показал отсутствие в нем каких бы то ни было примесей.

Результаты, полученные при работе с метаном синтетическим и естественным, оказались одинаковыми.

Опыты проводились следующим образом: в откачанный реакционный сосуд, насыщенный заранее парами ртути при 24° С, набиралась смесь метана с кислородом (36% O_2 и 64% CH_4) до нужного давления, затем, поднимая экран, загораживающий реакционный сосуд от источника света, смесь подвергали облучению. Предварительные опыты показали отсутствие заметного разогрева смеси во время ее облучения. Было также установлено, что реакция в области исследованных температур стационарна.

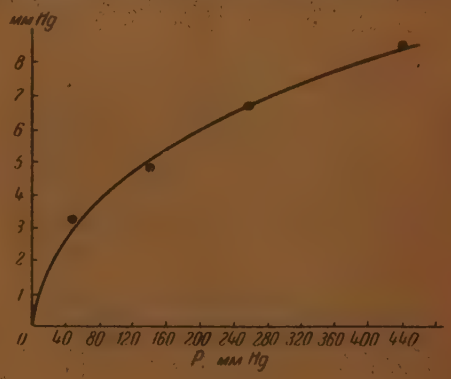


Рис. 2

Измерения показали, что при давлении до 60 мм рт. ст. темновая реакция отсутствует вплоть до 540° С. При высоких давлениях скорость фотохимической реакции определялась по разности между общей и темновой. Скорость темновой реакции, как правило, не превышала 10% от общей На. рис. 2 представлен результат измерения — зависимость количества образовавшегося в течение 5 минут конденсата в объеме реакционного сосуда от давления реагирующей смеси при температуре 393° С. Из рис. 2 видно, что скорость реакции растет приблизительно пропорционально давлению реагирующей смеси до $P=50—60$ мм рт. ст., затем с дальнейшим повышением давления наблюдается уменьшение скорости реакции. При больших давлениях скорость реакции растет значительно медленнее. Эти данные послужили исходной точкой для подбора оптимальных условий исследуемой реакции.

В табл. 1 приведены результаты газового анализа смеси, подвергнутой облучению в течение различных отрезков времени, как функцию температуры, при давлении смеси, равном 46 мм рт. ст.

Из этих данных видно, что в стационарных условиях основными углеродсодержащими продуктами реакции являются окись и двуокись углерода. Сумма углеродсодержащих продуктов реакции приблизительно пропорциональна времени освещения. Пропорциональность сохра-

Таблица 1

Количество израсходованного метана и кислорода в зависимости от температуры и времени облучения

T°C	Время облучения, в мин.	Израсходованный O_2, в %	Израсходованный CH_4, в %	Количество образовавшейся CO, в %	Количество образовавш. CO_2, в %
130	240	95	53,6	26,8	26,8
	120	44,4	24,9	17,1	7,8
227	60	66,6	35,8	25,7	10,1
	40	43,0	21,1	16,4	4,7
	20	15,2	10,2	7,8	2,4
393	30	97,0	53,1	37,5	15,6
	20	69,5	38,7	28,2	10,5
	10	36,0	18,7	14,0	4,7
462	20	89	45,6	30	15,6
	10	39	20,8	13	7,8
522	15	90,5	45,3	29,7	15,6
	10	61,2	33	21,8	11,7
	5	27,8	13,2	9,3	3,9

няется также для количества израсходованного кислорода. Опыты, проведенные при комнатной температуре, показали, что для полного расходования кислорода реагирующую смесь необходимо облучать в течение 1850 мин. При этом образуется 14,4% окиси углерода и 27,8% двуокиси углерода. Из данных табл. 1 видно также, что скорость фотоокисления метана сильно растет с температурой.

Если считать, что количество поглощенных системой квантов света с повышением температуры сохраняется постоянным (на что указывают ряд работ других исследователей), то совокупность полученного экспериментального материала позволяет сделать вывод о том, что реакция фотохимического окисления метана, сенсибилизированного ртутью, является цепной с начальными центрами типа свободных атомов и радикалов. Непосредственным доказательством того, что носителями цепи являются свободные радикалы и атомы, служат опыты по воздействию инертного газа на скорость реакции. Как известно, роль инертного газа в реакциях с свободными атомами и радикалами сводится к тому, что в присутствии последнего уменьшается коэффициент диффузии атомов и радикалов к стенкам реакционного сосуда и тем самым повышается вероятность вступления активного центра в реакцию в гомогенной фазе. Инертным газом в нашем случае был аргон. На рис. 3 приведены две кривые скорости реакции в зависимости от общего давления, полученные при температуре 250° С. Кривая *1* представляет скорость реакции в зависимости от давления смеси метана с кислородом. Кривая *2* изображает ту же зависимость для смеси, разбавленной аргоном в 7,4 раза. Как видно из рисунка, при малых парциальных давлениях метана с кислородом скорость реакции в присутствии аргона намного превышает скорость, полученную при тех же давлениях в чистой смеси. При больших давлениях, когда число диффундирующих атомов и радикалов к стенкам реакционного сосуда становится незначительным, кривые скорости реакции стремятся к одному и тому же значению. Этот результат, не оттеняя природу

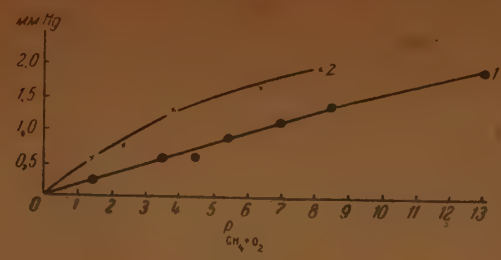


Рис. 3

начальных активных центров, несомненно указывает на наличие в системе свободных атомов и радикалов.

II. Квантовый выход реакции

Квантовый выход реакции γ, как известно, вычисляется из отношения числа прореагировавших молекул n к количеству поглощенных системой квантов света $n_1 = \frac{E}{h\nu}$ за один и тот же промежуток времени. E — количество поглощенной энергии в эргах, $h\nu$ — величина поглощенного кванта света.

Число прореагировавших молекул метана за единицу времени при различных температурах вычислилось по количеству образовавшихся углеродсодержащих продуктов реакции ($CO + CO_2$), приведенных в последнем столбце табл. 1.

Количество поглощенных квантов света за тот же промежуток времени было измерено термостолбиком, состоящим из 16 термоэлементов, соединенных параллельно и включенных в цепь чувствительного зеркального гальванометра с внутренним сопротивлением, равным сопротивлению термостолбика. Термостолбик перед работой был проградуирован по свече Гефнера, помещенной от него на расстоянии в 1 м. При приемной поверхности термостолбика в 21 мм² 1 см отклонения зайчика по шкале гальванометра, помещенного на расстоянии в 1 м от последнего, соответствует $6{,}31 \cdot 10^{-7}$ кал/сек. Считая в первом приближении, что поперечное сечение светового пучка, проходящего через кварцевый реакционный сосуд с плоскопараллельными окошками, равен сечению реакционного сосуда (13,85 см²), получаем, что 1 м перемещения зайчика соответствует энергия $E = \frac{6{,}31 \cdot 10^{-7} \cdot 1385}{21} = 4{,}21 \cdot 10^{-5}$ кал/сек. Зная E, нетрудно, поместив термостолбик за реакционным сосудом, определить количество поглощенной световой энергии. Вначале при откачанном реакционном сосуде отмечалось отклонение l_1 см зайчика по шкале гальванометра. Затем реакционное пространство насыщалось парами ртути при 24° С, в соответствии с условиями опытов, подробно описанными в предыдущей части, и снова отмечалось отклонение зайчика l_2 см. Разность $\Delta l = l_1 - l_2$ см, помноженная на величину E_1, дает искомую величину общей энергии E, поглощенной системой за единицу времени.

Предварительные опыты с исходными газами показали, что метан и кислород, а также их смесь в отсутствие паров ртути совершенно прозрачны для света, излучаемого ртутно-кварцевой лампой. Многократно повторенные измерения показали, что при упругости паров ртути, соответствующей 24°С, $\Delta l = 5$ см. Таким образом, для E получаем:

$$E = E_1 \Delta l = 4{,}21 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \simeq 2{,}1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кал}}{\text{сек}} = 8{,}7 \cdot 10^{3} \frac{\text{эрг}}{\text{сек}}$$

Отсюда число поглощенных квантов света n_1 при 24° С получается равным:

$$n_1 \frac{E}{h\nu} = \frac{E\lambda}{hc} = \frac{8{,}7 \cdot 10^{3} \cdot 2537}{6{,}6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \approx 1{,}1 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1},$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, $\lambda = 2537$ Å — длина волны резонансного излучения возбужденных атомов ртути.

Пользуясь данными, приведенными в первых четырех столбцах табл. 2, полученными путем пересчета опытных данных, суммированных в табл. 1, можно вычислить квантовый выход реакции окисления метана при различных температурах *.

Таблица 2

Квантовый выход реакции фотоокисления метана сенсибилизированной ртутью в зависимости от температуры

T°C	Время освещения, в мин	Количество израсходованного CH_4, в см³	Число прореагиров. молекул CH_4 за 1 сек.	Квантовый выход
24	480	0,66	$6,1 \cdot 10^{14}$	0,55
130	120	1,64	$6,1 \cdot 10^{15}$	5,5
227	40	0,69	$7,7 \cdot 10^{15}$	7,0
393	10	0,46	$2,05 \cdot 10^{16}$	18,6
462	20	1,0	$2,23 \cdot 10^{16}$	20,0
522	10	0,72	$3,2 \cdot 10^{16}$	28,3

Из табл. 2 видно, что при изменении температуры от 24 до 522° квантовый выход увеличивается в 50 с лишним раз, что указывает на цепную природу фотоокисления метана.

Следует отметить, что полученные значения являются нижним пределом для квантового выхода, так как в наших расчетах остался не учтенным ряд факторов, снижающих его истинное значение.

К таким факторам относится, например, то обстоятельство, что часть возбужденных атомов ртути передают свою энергию не метану, а кислороду.

По данным температурной зависимости квантового выхода легко найти энергию активации E суммарного процесса. Как показывает расчет, $E \approx 4000$ кал.

III. Исследование промежуточных продуктов реакции в динамических условиях

Установка для исследования фотоокисления метана в стационарных условиях, подробно описанная в первой части настоящей работы, была переделана на струевую. Для регулирования скорости струи в установку были включены входной и выходной вентили. Чтобы задержать конденсируемые продукты реакции, за выходным вентилем были присоединены две ловушки, из которых одна спиральная. Перед каждым опытом ловушки погружались в дьюаровские стаканы с жидким воздухом. Для сохранения скорости струи постоянной давление между колбой, из которой бралась исследуемая смесь, и входным вентилем поддерживалось постоянным. За постоянством давления в реакционном сосуде следили по присоединенному к нему чувствительному мембранному манометру. Газовая смесь перед поступлением в реакционный сосуд насыщалась парами ртути при температуре 65—70 °С. Источником света попрежнему служила кварцевая лампа. В первых качественных опытах ракционным сосудом служил тот самый сосуд, в котором проводились опыты, описанные в первой части. В этих опытах смесь попрежнему освещалась с торца реакционного сосуда.

Впоследствии при проведении количественных опытов кварцевая трубка с плоскопараллельными окошками была заменена обыкновенной кварцевой цилиндрической трубкой длиной около 15 см и диаметром ~3 см. Освещение смеси осуществлялось вдоль трубки. Для этой цели была изготовлена специальная электрическая печь с продольной щелью. Источник света был отделен от реакционного сосуда плоской квар-

* В наших расчетах мы предположили, что количество поглощенных квантов света не зависит от температуры

цевой пластинкой, вмазанной в щель электрической печи. Для количественного определения окиси углерода в самой же установке за ловушками, служащими для конденсации продуктов реакции, была присоединена длинная цилиндрическая трубка, наполненная гопкалитом. Окись углерода, поступающая из реакционного сосуда в эту трубку, окислялась до двуокиси, которая, выходя из нее, вымораживалась в спиральной ловушке, погруженной в жидкий воздух. По окончании опыта, после полной откачки всей системы двуокись углерода размораживали, перегоняли в заранее проградуированный объем и определяли его давление. Таким же образом определялось количество углекислоты, конденсировавшейся в первых двух ловушках. По определении углекислоты конденсат, накопившийся в ловушке, напаянной за выходным вентилем, брался на химический анализ. В ходе опытов температура гопкалита поддерживалась при 100° С. По окончании каждого опыта температура гопкалита, при работе вакуумных насосов, поднималась до 180° С для окончательной десорбции оставшейся в нем углекислоты. Схема установки, служащей для количественных опытов, представлена на рис. 4

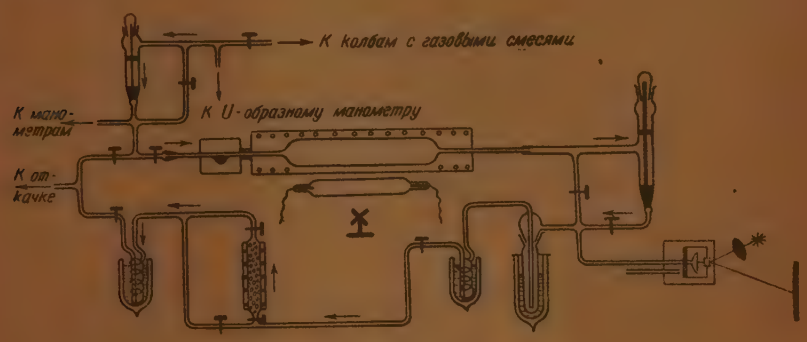


Рис. 4

Первые же опыты с химическим анализом конденсата, полученного в струевой установке, при освещении смеси, содержащей 62% метана и 38% кислорода, с торца реакционного сосуда, показали наличие значительных количеств формальдегида. В этих и последующих опытах температура, при которой проводились опыты, была $\sim 400°$ С, давление ~ 46 мм рт. ст.

Полярографический анализ конденсата подтвердил данные химического анализа. Кроме того, на полярограмме можно было заметить присутствие весьма небольших количеств органической перекиси*.

Как показали дальнейшие опыты, выход формальдегида весьма чувствителен к объемной скорости V струи. На рис. 5 и в табл. 3 приведены данные по абсолютному выходу формальдегида в см^3 при нормальных условиях температуры и давления, в зависимости от скорости V струи. В каждом опыте через реакционный сосуд было пропущено 5 л смеси.

Как видно из табл. 3, абсолютный выход формальдегида сильно зависит от объемной скорости струи. С увеличением ее, т. е. с уменьшением времени пребывания смеси в реакционном сосуде, выход формальдегида уменьшается. Так, если при $V=1{,}35$ см^3/мин образуется 44,5 см^3 формальдегида, то при $V=77$ см^3/мин последнего образуется лишь 1,2 см^3, т. е. почти в 40 раз меньше.

Но при рассмотрении зависимости относительного выхода формальдегида $\left(\frac{\text{количество образовавшегося } CH_2O}{\text{количество израсходования } CH_4}\right)$ от времени пребывания смеси в зоне освещения мы получаем обратную картину.

---

* Приношу благодарность С. С. Поляк и В. Я. Штерну, снявшим полярограмму конденсата.

По мере уменьшения времени пребывания смеси в реакционном сосуде процентное содержание формальдегида растет. Так, по ориентировочным данным, в промежутке между $t=195$ сек ($V=1{,}35$ см³/мин) и $t=3{,}4$ ($V=77$см³/мин) процентное содержание формальдегида в продуктах реакции возрастает от 25 до 50. Эти данные по зависимости относительного выхода формальдегида от времени пребывания приводят к тому выводу, что в реакционном сосуде вслед за образованием формальдегида идет весьма интенсивное уничтожение его.

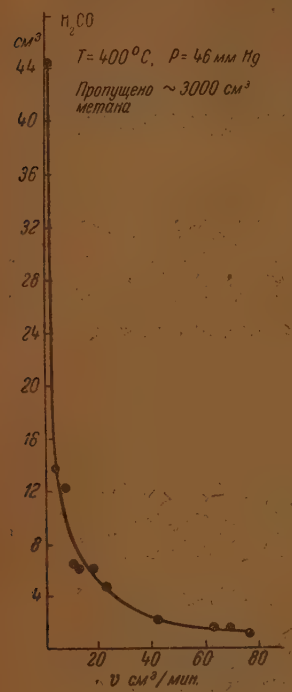


Рис. 5

Из последнего столбца табл. 3 видно, что в зависимости от объемной скорости струи количество образовавшегося формальдегида доходит

Таблица 3

Зависимость абсолютного выхода CH_2O от объемной скорости струи V, $T\sim400°C$ $p\sim46$ мм рт. ст.

Объемная скорость струи V, в см³/мин	Количество образовавшегося формальдегида, в см³	Время пребывания смеси в реакц. сосуде, в сек.
1,35	44,5	195
4,4	13,9	60
7,35	12,4	36
10,3	6,5	25,6
12,0	6,1	22,0
17,6	5,2	15,0
18,4	5,9	14,0
21,8	4,7	12,1
42,0	2,2	6,3
61,7	1,7	4,3
69,0	1,9	3,8
77,0	1,2	3,4

до 1,5% от пропущенного метана. Такой выход промежуточных продуктов в фотохимических исследованиях является довольно значительным.

Полный анализ продуктов реакции производился следующим образом: каждый раз после окончания опыта и полной откачки системы до высокого вакуума фракционной перегонкой и химическим анализом устанавливалось содержание конденсата, накопленного в ловушках, непосредственно присоединенных к установке за выходным вентилем (рис. 4). Затем отдельно в калиброванном объеме измерялось давление углекислоты, полученного при окислении окиси углерода, когда продукты реакции и непрореагировавшая часть смеси проходили через трубку, наполненную гопкалитом. (Специальным опытом было установлено, что метан при пропускании через гопкалит при условиях опыта не окисляется, а окись углерода количественно переходит в двуокись.) Эти опыты с определенностью показали отсутствие углекислоты в продуктах реакции: были обнаружены лишь два углеродсодержащих продукта реакции — формальдегид и окись углерода. Двуокись углерода, обнаруженная в стационарных условиях, правда, в гораздо меньших количествах, чем окись углерода, очевидно, образуется впоследствии при дальнейшем окислении окиси углерода.

Данные* по зависимости выхода окиси углерода и формальдегида

* Исследование проводилось с эквимолекулярной смесью, т. к. предварительными опытами было установлено, что именно в такой смеси относительный выход формальдегида является максимальным.

от скорости струи в условиях температуры и давления, указанных выше, представлены на рис. 6. Кривая *1* изображает выход окиси углерода, а кривая *2* выход формальдегида в зависимости от объемной скорости струи. Как видно из рисунка, при малых объемных скоростях количество окиси углерода намного превышает количество образовавшегося формальдегида. По мере увеличения скорости V струи абсолютные количества образовавшихся окиси углерода и формальдегида сближаются. При $V=24$ см³/мин количество образовавшейся окиси углерода становится равным количеству образовавшегося формальдегида. С дальнейшим увеличением V количество образовавшегося формальдегида начинает преобладать над окисью углерода. При скорости струи, равной 114 см³/мин, формальдегида образуется в несколько раз больше, чем окиси

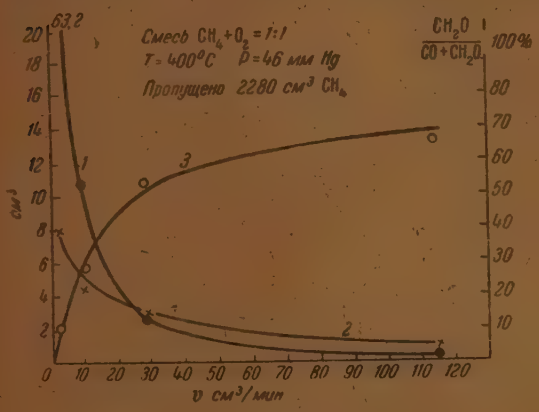


Рис. 6

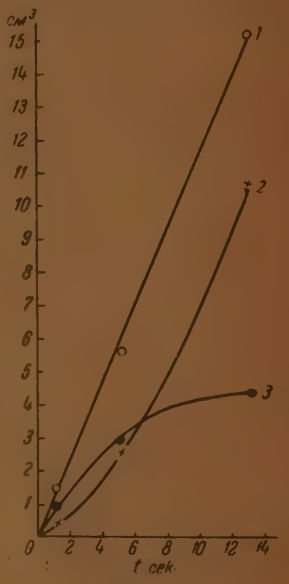


Рис. 7

углерода. Кривая *3* представленная на рис. 6, изображает изменение процентного содержания формальдегида в продуктах реакции в зависимости от скорости V струи. В исследованной области скоростей процентное содержание формальдегида растет примерно от 10 до 70%.

Если полученные данные по абсолютному выходу продуктов реакции нанести на график в зависимости от времени t пребывания реагирующей смеси в зоне освещения, то получим весьма ценные для выяснения механизма фотоокисления метана данные. На рис. 7 представлен результат такого пересчета. Прямая *1* изображает количество израсходованного метана, а кривые *2* и *3* — количества образовавшихся окиси углерода и формальдегида, соответственно, в зависимости от времени пребывания t. Из графика *1* мы видим, что и в условиях струи сохраняется прямая пропорциональность между количеством израсходованного в реакции метана и временем пребывания t. Совершенно различен вид кривых зависимости абсолютного выхода окиси углерода и формальдегида от времени пребывания t. При малых временах t кривая формальдегида практически сливается с прямой *1*. Это означает, что на начальных стадиях метан целиком окисляется в формальдегид. По мере увеличения времени пребывания смеси в зоне освещения кривая формальдегида постепенно начинает отходить от прямой *1* и при очень больших временах (случай замкнутого объема) абсолютное количество образовавшегося формальдегида стремится к нулю. Выход окиси углерода, наоборот, растет с увеличением t. Изображенная на рис. 7 картина характерна для последова-

тельных реакций. Из этих данных ясно, что формальдегид является первичным продуктом, образующимся при реакции метильного радикала с кислородом. Окись углерода, напротив, является производным продуктом, получающимся при дальнейшем окислении и фотораспаде формальдегида. В таком поведении формальдегида в зависимости от времени пребывания t нет ничего противоестественного, если вспомнить результаты многочисленных работ, посвященных окислению формальдегида. В этих работах однозначно показано, что скорость окисления формальдегида в CO и H_2O не является линейной функцией от концентрации формальдегида.

Таблица 4

Влияние парциального давления формальдегида на начальную скорость. $[O_2]=200$ мм рт. ст.

По Спенсу $[CH_2O]$ мм Hg	$\frac{dp}{dt}$
39	0,02
90	1,0
109	2,0
116,5	2,5
190	8,0
223	15,0
263	29,0
333	31,0

В табл. 4 приведены данные Спенса [4] по окислению CH_2O. При постоянном давлении O_2 менялось парциальное давление CH_2O. Как видим из табл. 4, скорость окисления растет с увеличением концентрации CH_2O в реагирующей смеси гораздо быстрее, чем увеличение давления. Так, например, если при 39 мм CH_2O $\frac{dp}{dt}=0{,}02$, то при 330 мм $\frac{dp}{dt}=31$, т. е. скорость растет не в 10 раз, а в 1500 раз. То же самое, повидимому, происходит и в наших опытах с увеличением времени пребывания. Наряду с ростом скорости превращения метана в формальдегид еще сильнее растет скорость превращения CH_2O в CO и H_2O. Не следует забывать, что наряду с этим имеет место также фотораспад CH_2O в CO и H_2. Влияние этих двух факторов и приводит к кривым *1* и *2*, представленным на рис. 7.

Резюмируя полученные данные по сенсибилизированному ртутью фотохимическому окислению метана, можно сделать следующие выводы о протекании этой реакции. Под действием резонансного излучения ртутно-кварцевой лампы происходит возбуждение атомов ртути. Возбужденный атом ртути при столкновении с молекулой метана расщепляет его на метильный радикал и атом водорода. В дальнейшей реакции существенную роль играет только метильный радикал. Метильный радикал вступает в реакцию с кислородом, образуя молекулы формальдегида. В результате этого элементарного химического акта в реакцию вовлекаются несколько десятков новых молекул метана и кислорода, например, по схеме: $CH_3+O_2=CH_2O+OH$; $OH+CH_4=CH_3+H_2O$ и т. д. Полное превращение окисленного под действием света метана в формальдегид может быть осуществлено лишь в случае малого времени пребывания смеси в зоне освещения. С увеличением времени пребывания, т. е. с увеличением количества превращенного метана в формальдегид сильно увеличивается скорость следующей ступени реакции — окисление формальдегида в окись углерода и воду. При очень больших временах пре-

бывания смеси в зоне освещения окись углерода подвергается дальнейшему окислению в двуокись углерода.

Институт химической физики
АН СССР
Лаборатория кинетики фотохимических
реакций
Москва

Поступила
22.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян, ДАН Арм. ССР, **7**, 109, 1947.
2. А. Б. Налбандян, ДАН Арм. ССР, **9**, 101, 1948.
3. K. Morikawa, B. Benedict a. H. Taylor, J. Chem. Phys., **5**, 212, 1937.
4. F. O. Rice a. M. D. Dooley, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2747, 1934.
5. G. Eltenton, J. Chem. Phys., **15**, 455, 1947.
6. R. Spence, J. Chem. Soc., 648, 1936.

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. I

Н. Мейман

Теория концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде была развита Ильковичем [1] и Мак Гилаври и Райдилом [2, 3]. Эти авторы нашли решение дифференциального уравнения диффузии к растущей ртутной капле, принимая, что концентрация ионов у поверхности электрода C_s за время жизни отдельной капли остается постоянной. Выражение для среднего тока диффузии

$$\bar{I} = \frac{24}{7}\left(\frac{7}{3}\pi\right)^{1/2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\gamma^{1/3}\tau^{1/6}(C_0 - C_s) \qquad (1)$$

или среднего значения предельного тока диффузии

$$\bar{I}_d = \frac{24}{7}\left(\frac{7\pi}{3}\right)^{1/2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\gamma^{2/3}\tau^{1/6}C_0 \qquad (2)$$

(где D — коэффициент диффузии реагирующих частиц, γ — объемная скорость вытекания ртути из капилляра, τ — время жизни отдельной капли (период капания), C_0 — концентрация реагирующего вещества в объеме раствора, n — заряд иона, F — число Фарадея), известно под названием уравнения Ильковича. Это уравнение хорошо оправдывается для обратимых реакций восстановления на капельном электроде.

Уравнение Ильковича было использовано Томешом [4] для расчета кривых концентрационной поляризации водорода на капельном электроде.

Экспериментальные данные Томеша и других авторов, однако, не согласуются с некоторыми выводами из полученного им уравнения.

Фрумкиным [5] было высказано предположение, что кажущееся различие величины перенапряжения на капельном и на покоящемся ртутном электродах связано с неправильным учетом концентрационной поляризации на капельном электроде. Как указано выше, уравнение Ильковича для величины тока диффузии выведено при предположении, что концентрация разряжаемых ионов у поверхности электрода за время жизни отдельной капли постоянна. Согласно этому уравнению, плотность тока меняется обратно пропорционально квадратному корню из времени, протекшего с момента начала образования капли. С другой стороны, во время полярографических измерений потенциал капли за время ее жизни почти всегда поддерживается постоянным. Совокупность этих трех условий

$$C_s = \mathrm{const}, \quad \varphi = \mathrm{const}, \quad i = \mathrm{const}\, t^{-1/2} \qquad (3)$$

выполняется в случае обратимой электрохимической реакции, при которой потенциал электрода, согласно формуле Нернста, зависит только от концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода, но не от скорости электродной реакции (плотности тока).

При необратимом разряде ионов, как, например, в случае разряда ионов водорода, потенциал, концентрация и плотность тока связаны между

собой кинетическим уравнением $i = F(C, \varphi)$, которое несовместимо с условиями применимости уравнения Ильковича. Если потенциал электрода поддерживать постоянным, то концентрация ионов у поверхности электрода должна изменяться при изменении плотности тока. Для случая выделения водорода, а также для любой другой электродной реакции первого порядка связь плотности тока с концентрацией может быть выражена соотношением

$$C_s = \beta i, \tag{4}$$

в котором коэффициент β зависит от потенциала электрода. С другой стороны, плотность диффузионного тока пропорциональна градиенту концентрации у поверхности электрода

$$i = nFD\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_s. \tag{5}$$

Таким образом, граничное условие на поверхности электода

$$C_s = \text{const}, \tag{6}$$

для которого было выведено уравнение Ильковича, заменяется для реакции первого порядка более сложным условием

$$C_s = nFD\beta\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right). \tag{7}$$

Если произвести замену переменных

$$x = t^{1/2} \text{ и } z = \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} \frac{R^2(r-R)}{\sigma^2 D^{1/2}}, \tag{8}$$

где $\sigma = \left(\frac{3\gamma}{4\pi}\right)^{1/2}$, t — время, R — радиус капли $= \sigma \cdot t^{1/2}$, r — длина радиуса-вектора из центра капли, то дифференциальное уравнение диффузии к поверхности растущей капли может быть представлено в виде

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}. \tag{9}$$

Вывод этого уравнения был уточнен Левичем.

Нахождение уравнения кривой концентрационной поляризации водорода на капельном электроде сводится, таким образом, к решению дифференциального уравнения (9) при граничном условии (7) на поверхности электрода и дополнительных условиях: $C=0$ в начальный момент времени $t=0$, $C=C_0$ на большом расстоянии от поверхности электрода, которые не зависят от характера происходящей на поверхности электрода электрохимической реакции.

1. Решение дифференциального уравнения диффузии

Полагая концентрацию $C(t, r) = U(x, z)$, где x и z выражаются через x и r формулами (9), задача сводится к решению уравнения диффузии

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \tag{9a}$$

с начальным условием

$$\lim_{x \to +0} U(x, z) = C_0 \tag{10}$$

и граничным условием

$$\lim_{z \to +0} U(x, r) = k \lim_{z \to +0} x^{1/2} \frac{\partial U}{\partial z}, \quad \lim_{z \to +\infty} U(x, z) = C_0, \tag{11}$$

где

$$k=\sqrt{\frac{7}{3}}\,n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\,\beta. \tag{12}$$

Легко показать, что уравнение (9а) допускает частные решения вида

$$\Phi_\nu(x,r)=x^\nu f_\nu\left(\frac{z}{\sqrt{x}}\right), \tag{13}$$

где $f_\nu(\eta)$ есть решение обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка

$$D_\nu[f_\nu]=\frac{d^2f_\nu}{d\eta^2}+\frac{\eta}{2}\frac{df_\nu}{\partial\eta}-\nu f_\nu=0, \tag{14}$$

а ν — любое число,

Обозначим через $L_\nu(\eta)$ и $M_\nu(\eta)$ частные решения уравнения (14), определяемые условиями

$$L_\nu(0)=0,\qquad M_\nu(0)=1,$$

$$L'_\nu(0)=1,\qquad M'_\nu(0)=0.$$

Любое другое решение уравнения (14) является линейной комбинаций L и M.

Допустим, что искомое решение $U(x,z)$ представимо в виде сходящегося ряда

$$U(x,z)=C_0+\sum_\nu\Phi_\nu(x,r)=C_0+\sum_\nu x^\nu\varphi_\nu(\eta);\ \eta=\frac{z}{\sqrt{x}}, \tag{15}$$

где ν пробегает ряд положительных значений.

Из условия $\lim\limits_{z\to+\infty}U(x,z)=C_0$ следует, что

$$\lim_{z\to+\infty}\Phi_\nu(x,z)=\lim_{\eta\to+\infty}\varphi_\nu(\eta)=0. \tag{16}$$

Из граничного условия (11) следует, что

$$C_0+\Sigma_\nu\varphi_\nu(0)=k\Sigma_\nu x^{\nu-\frac{3}{14}}\varphi'_\nu(0).$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях x, найдем, что показатель ν пробегает значения $\frac{3}{14}n\,(n=1,2)$ и

$$C_0k\varphi'_{\frac{3}{14}\cdot1}(0),\ \varphi_{\frac{3}{14}\cdot1}(0)=k\varphi'_{\frac{3}{14}\cdot2}(0),\ldots,\ \varphi_{\frac{3}{14}\cdot n}(0)=k\varphi'_{\frac{3}{14}(n+1)}(0) \tag{17}$$

Пусть

$$\varphi_{\frac{3}{14}n}(\eta)=\lambda_{\frac{3}{14}n}\left[L_{\frac{3}{14}n}(\eta)-q_{\frac{3}{14}n}M_{\frac{3}{14}n}(\eta)\right],$$

где λ и q неизвестные пока коэффициенты.

Тогда

$$\varphi_{\frac{3}{14}n}(0)=-\lambda_{\frac{3}{14}n}q_{\frac{3}{14}n},\qquad \varphi'_{\frac{3}{14}n}(0)=\lambda_{\frac{3}{14}n},$$

и из сооотношений (17) следует, что

$$C_0=k\lambda_{\frac{3}{14}},\ -q_{\frac{3}{14}}\lambda_{\frac{3}{14}}=k\lambda_{\frac{3}{14}\cdot2},\ -q_{\frac{3}{14}\cdot2}\lambda_{\frac{3}{14}\cdot2}=k\lambda_{\frac{3}{14}\cdot3}, \tag{18}$$

или

$$\lambda_{\frac{3}{14}}=\frac{C_0}{k},\ \lambda_{\frac{3}{14}\cdot2}=-\frac{C_0}{k^2}q_{\frac{3}{14}},\ \lambda_{\frac{3}{14}\cdot3}=\frac{C_0}{k^3}q_{\frac{3}{14}}q_{\frac{3}{14}\cdot2}. \tag{18'}$$

Решение обыкновенного дифференциального уравнения (14) будем искать, следуя методу Лапласа, в виде контурного интеграла

$$f_\nu(\eta) = \int\limits_{K_u} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u} P_\nu(u)\, du;$$

тогда

$$D_\nu[f_\nu] = \int\limits_{K_u} \left[\left(\frac{1}{2}u + \nu\right) - \frac{1}{4}\eta^2 (u-1)\, u\right] P_\nu(u)\, du.$$

Если $P_\nu(u)$ удовлетворяет соотношению

$$\frac{d(u-1)\, u P_\nu(u)}{du} = \left(\frac{1}{2}u + \nu\right) P_\nu(u),$$

то под знаком интеграла стоит

$$d(u-1)\, u P_\nu(u)\, e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$$

и $D_\nu[f_\nu]$ равно приращению функции $Q_\nu = u(u-1) P_\nu(u)\, e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$ вдоль контура K_u.

Легко найдем, что

$$P_\nu(u) = \frac{1}{u(u-1)}\, u^{-\nu} (1-u)^{\frac{1}{2}+\nu}$$

и

$$Q_\nu = u^{-\nu} (1-u)^{\frac{1}{2}+\nu} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$$

Удобней перейти к переменной ζ, $u = \frac{1}{1-\zeta}$; тогда функция

$$f_\nu(\eta) = \int\limits_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}\, d\zeta \tag{18''}$$

является решением (14) если только контур K_ζ выбран так, что приращение вдоль него функции

$$\zeta^{\frac{1}{2}+\nu} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}$$

равно нулю. Если, кроме того, контур K_ζ так выбран, что точки $\frac{1}{1-\zeta}$ лежат справа от мнимой оси, то при $\eta \to +\infty$ $f_\nu(\eta)$ стремится к нулю и $f_\nu(\eta)$ совпадают с $\varphi_\nu(\eta)$ с точностью до постоянного множителя. Отсюда следует, что при таком выборе контура

$$q_\nu = -\frac{f_\nu(0)}{f'_\nu(0)} = \frac{\int\limits_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}}\, d\zeta}{\lim\limits_{\eta\to\infty} \frac{\eta}{2} \int\limits_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta}{1-\zeta}}\, d\zeta} \tag{18'''}$$

При $\nu > 0$ в качестве контура K_ζ можно взять отрезок (0,1), при этом

$$\lim_{\eta\to+0}\frac{\eta}{2}\int_0^1 \zeta^{\nu-\frac{1}{2}}(1-\zeta)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}d\zeta=\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}\,^*$$

и для q_ν получаем выражение

$$q_\nu=\frac{\Gamma\left((\nu+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+1)}.$$

Из (18''') следует, что q_ν — аналитическая функция индекса ν, поэтому по принципу аналитического продолжения написанное соотношение справедливо для всех ν.

Так как $\varphi_\nu(\eta)$ и $f_\nu(\eta)$ отличаются только постоянным множителем и

$$\varphi'_\nu(0)=\lambda_\nu,\quad f'_\nu(0)=-\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=-\sqrt{\pi},$$

то

$$\varphi_\nu(\eta)=-\frac{\lambda_\nu}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}\int_0^1 t^{\nu-\frac{1}{2}}(1-t)^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-t}}dt.$$

Знание величин q_ν дает возможность определить из (8') величины λ_ν. Подставив найденные для q_ν и λ_ν значения в (15), получим

$$\frac{u(x,z)}{C_0}=1-\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}\int_0^1(1-\zeta)^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}\cdots$$

$$\cdots\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}(n-1)+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}(n-1)+1\right)}\cdot\zeta^{\frac{3}{14}\cdot n-\frac{1}{2}}\mu^n d\zeta \tag{19}$$

где μ безразмерная величина

$$\mu=\frac{x^{\frac{3}{14}}}{K}=\frac{t^{\frac{1}{2}}}{K}.$$

При больших значениях n

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}n+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}n+1\right)}\sim\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{14}n+1}},$$

---

* Это доказывается следующим образом:

$$\frac{\eta}{2}\int_0^1\zeta^{\nu-\frac{1}{2}}(1-\zeta)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}d\zeta=\frac{\eta}{2}\int_0^1(1-\zeta)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}d\zeta+$$

$$+\frac{\eta}{2}\int_0^1(\zeta^{\nu-\frac{1}{2}}-1)(1-\zeta)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}d\zeta$$

Второй интеграл справа при $\eta\to 0$ стремится к нулю, а первый заменой $\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}=s$ сводится к интегралу

$$\int_{\frac{1}{4}\eta^2}^{\infty}e^{s}-S^{\frac{1}{2}}ds\to\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\quad\text{при }\eta\to 0.$$

поэтому ряд (19) сходится при всех значениях μ и положительных $\eta = \frac{z}{\sqrt{x}} = \frac{z}{t^{1/4}}$.

Так как

$$\int_0^1 (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} \zeta^{\frac{3}{14}k-\frac{1}{2}} d\zeta = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{3}{14}k+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}k+1\right)},$$

то на поверхности электрода концентрация равна

$$U(x, 0) = C_0\,\theta(\mu),$$

где

$$\theta(\mu) = 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\mu + \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{13}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}\mu^2 - \cdots. \tag{19'}$$

Этим рядом удобно пользоваться только при $\mu < 1$, при $\mu > 1$ он сходится медленно. Плотность тока i у поверхности связана с концентрацией формулой (0.4), поэтому

$$i = \frac{u(x, 0)}{\beta} = \frac{C_0}{\beta}\,\theta(\mu) \tag{20}$$

При $\beta \to \infty$ величина $\mu \to 0$ и, как и следовало ожидать, мы получим предельные формулы

$$C(t, r) = u(x, z) = C_0, \quad i = 0$$

2. Асимптотические оценки

Все интересующие нас величины, как концентрация, плотность тока, средний ток легко выражаются через функцию $\theta(\mu)$ и все сводится к вычислению этой функции. При больших μ ряд, определяющий функцию $\theta(\mu)$ сходится крайне медленно и поэтому нужно для $\theta(\mu)$ дать асимптотическое представление при $\mu \to \infty$.

Введем функцию

$$V(\mu, \eta) = \frac{1}{C_0}\,u(x, z).$$

Функция $V(\mu, \eta)$ есть не что иное, как решение уравнения (9) с граничными условиями (10) и (11), в которых $C_0 = 1$. В частности

$$V(\mu, 0) = \theta(\mu),$$

откуда следует, что функция $\theta(\mu)$ монотонно убывает. Несколько видоизменим граничные условия (11), будем искать асимптотическое разложение функции $V_\alpha(\mu, \eta)$, удовлетворяющей уравнению (9) и граничным условиям

$$\lim_{\eta \to +0} V_\alpha(\mu, \eta) = kx^{1/4+\alpha z}, \quad \lim_{\eta \to +0} \frac{\partial V_\alpha}{\partial z}, \quad \lim_{\eta \to +\infty} V_\alpha = 1, \tag{21}$$

Ясно, что при $\alpha \to 0$ асимптотическое разложение V_α должно перейти в асимптотическое разложение V.

Применяя метод, развитый в первом параграфе* найдем, что при иррациональном α, видоизмененная задача имеет следующее асимптотическое решение

---

* При отрицательных ν решение (18″) уравнения (14) нужно заменить решением

$$f_\nu(\eta) = \int_0^\infty t^{\nu-\frac{1}{2}} (t-1)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\eta^2}{1-t}} dt.$$

$$V_\alpha(\mu,\eta) \sim \frac{1}{q_0} L_0(\eta) - \frac{\mu^{-1}}{q_0}\left[\frac{1}{r_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}} L_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}(\eta) - M_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}(\eta)\right] +$$

$$+ \frac{\mu^{-2}}{q_0 q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}}\left[\frac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)2}} L_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)2}(\eta) - M_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)2}(\eta)\right] + \ldots, \tag{22}$$

где

$$\mu = \frac{x^{\frac{3}{14}-\alpha}}{k}, \quad \eta = \frac{2}{\sqrt{x}}$$

и

$$q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\nu} = \frac{\Gamma\left(-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\nu + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\nu + 1\right)}.$$

Если ограничиться первыми n членами ряда (22), то легко проверить, что их сумма — обозначим ее через $V_{\alpha,n}(\mu,\eta)$ — удовлетворяет уравнению (9а), граничному условию $\lim\limits_{\eta\to+\infty} V_{\alpha,n}(\mu,\eta) = 1$ * и граничному условию

$$\lim_{z\to+0} V_{\alpha,n}(\mu,\eta) = kx^{\frac{2}{7}+\alpha} \lim_{z\to+0} \frac{\partial V_{\alpha,n}}{\partial z} - (-1)^n \frac{\mu^{-n}}{q_0 q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)} \cdots q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\cdot(n-1)}} \tag{23}$$

Отсюда следует, что $V_{\alpha,n}(\mu,\eta) \sim V_\alpha(\mu,\eta)$ с точностью до μ^{-n}. При $\alpha \to 0$ $q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+1)}$, стремятся к ∞, а $q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7\cdot 2k}$ к 0; следовательно, нужно раскрыть истинные значения коэффициентов ряда (22) при $\alpha \to 0$. Именно этим обстоятельством объясняется необходимость введения функции V_α с иррациональными α.

При $\alpha \to 0$ величина $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}}$ стремится к нулю, поэтому все коэффициенты, содержащие в качестве множителя $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}}$ и не содержащие $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}}$, обращаются в нуль. Чтобы вычислить следующие семь коэффициентов, нужно найти

$$\lim_{\alpha\to 0} \frac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}} \frac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}}.$$

---

* Это следует из того, что $\eta_0 = \sqrt{\pi}$, а $L_0(\eta) = \int\limits_0^\eta e^{-\frac{1}{4}t^2}\,dt$ при $\eta \to +\infty$ также стремится к $\sqrt{\pi}$.

Заметим, что граничное условие при $\eta \to +\infty$ содержит в себе граничное условие при $z \to +\infty$ и начальное условие при $x \to +0$.

Из соотношения $\Gamma(z)\,\Gamma(1-z)=\dfrac{\pi}{\sin\pi z}$ следует, что

$$\lim_{\gamma\to 0}\gamma\Gamma(-n+\gamma)=\frac{(-1)^n}{n!}, \tag{24}$$

поэтому

$$\lim q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}=\lim_{\alpha\to 0}\frac{\Gamma(-1+7\alpha)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}+7\alpha\right)}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}+14\alpha\right)}{\Gamma(-2+14\alpha)}=-4\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}.$$

Аналогично найдем

$$\lim_{\alpha\to 0}q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)21}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)28}=-\frac{20}{3}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{11}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{7}{2}\right)}.$$

Общая формула следующая:

$$\lim_{\alpha\to 0}q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+1)}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+2)}=-\frac{(3k+3)(2k+2)}{2k+1}\,\frac{\Gamma\left(-3k-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-3k-\frac{1}{2}\right)}.$$

Заставляя в (22) $\alpha\to 0$ и пользуясь найденными пределами, получим

$$V(\mu,\eta)\sim\frac{1}{q_0}L_0(\eta)-\frac{\mu^{-1}}{q_0}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}}}L_{-\frac{3}{14}}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}}(\eta)\right]+\cdots$$

$$\cdots+\frac{\mu^{-6}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 5}}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}L_{-\frac{3}{14}\cdot 6}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}\cdot 6}(\eta)\right]+\frac{\mu}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}M_{-\frac{3}{14}\cdot 7}(\eta)-$$

$$-\frac{\mu^{-14}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}q_{-\frac{3}{14}\cdot 8}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 13}}\,\frac{1}{4}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}L_{-\frac{3}{14}\cdot 14}(\eta)+ \tag{25}$$

$$+\frac{\mu^{-15}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}q_{-\frac{3}{14}\cdot 8}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 13}}\,\frac{1}{4}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}\cdot 15}}L_{-\frac{3}{14}\cdot 15}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}\cdot 15}(\eta)\right]$$

На поверхности электрода $\eta=0$ и $V(\mu,0)=\theta(\mu)$. Так как $L_\nu(0)=0$ и $M_\nu(0)=1$, то

$$\theta(\mu)=V(\mu,0)\sim\frac{\mu^{-1}}{q_0}-\frac{\mu^{-2}}{q_0q_{-\frac{3}{14}}}+\cdots+\frac{\mu^{-7}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}-\frac{\mu^{-15}}{a_1}+\cdots$$

$$\cdots-\frac{\mu^{-21}}{a_1q_{-\frac{3}{14}\cdot 15}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 20}}+\frac{\mu^{-29}}{a_2}-\cdots+\frac{\mu^{-35}}{a_2q_{-\frac{3}{14}\cdot 29}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 34}}-\cdots, \tag{26}$$

где

$$q_{-\frac{3}{14}\cdot\nu}=\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot\nu+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot\nu+1\right)}.$$

$$a_1 = -2\cdot 2\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}\,q_0 \cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6} \cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 8} \cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 13},$$

$$a_2 = -a_1 5\cdot\frac{4}{3}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{11}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{7}{2}\right)}\,q_{-\frac{3}{14}\cdot 15} \cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 20}\, q_{-\frac{3}{14}\cdot 22} \cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 27}$$

и т. д.

Асимптотическое разложение для концентрации получаем из соотношения

$$C(t, r) = U(x, z) = C_0 V_n(\mu, \eta) \tag{27}$$

с точностью до μ^{-n}, а у поверхности электрода

$$C(t, R) = U(x, 0) = C_0\theta(\mu). \tag{28}$$

В этих формулах под $V_n(\mu, \eta)$ понимается сумма n первых членов ряда (25). Для плотности тока у поверхности электрода пользуемся формулой

$$i = \frac{C_0}{\beta}\,\theta(\mu). \tag{29}$$

Чтобы получить асимптотические разложения этих величин при больших μ, нужно в эти соотношения вместо $\theta(\mu)$ подставить ее асимптотическое разложение (26).

Заметим, что при $\beta \to 0$ μ^{-1} при всех конечных значениях t стремится к нулю, поэтому для предельной концентрации C_d и плотности предельного тока i_d получаем значения

$$C_d(t, r) = U_d(x, z) = \frac{C_0}{q_0}\,L_0\left(\sqrt{\frac{7}{3}}\,\frac{R^2(r-R)}{\sigma^2 D^{1/6}}\,\frac{1}{t^{7/6}}\right) \tag{30}$$

и

$$i_d = \frac{C_0}{q_0}\lim_{\beta\to 0}\frac{\sqrt{\frac{7}{3}}\,nFD^{1/6}\beta}{\beta t^{1/6}} = \frac{C_0}{r_0}\sqrt{\frac{7}{3}}\,nFD^{1/6}t^{-\frac{1}{2}} \tag{31}$$

Так как $q_0 = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ и

$$L_0(\eta) = \int_0^{\eta} e^{-\frac{1}{4}\zeta^2}\,d\zeta,$$

то при $\beta \to 0$ мы получаем известные формулы Ильковича для предельного тока диффузии.

При пользовании формулами (25) и (26) (значит и (28) и (29)) нужно, чтобы отношение первого отброшенного члена к сумме всех предыдущих было достаточно мало.

Полный ток I на электрод с плотностью тока связан очевидным соотношением

$$I = 4\pi R^2 i = 4\pi\sigma^2 t^{2/6} i = \frac{C_0 4\pi\sigma^2}{\beta}\,t^{2/6}\,\theta(\mu). \tag{32}$$

Под средним (за время капания) током понимается выражение

$$\overline{I} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I\,dt, \tag{33}$$

где τ время жизни капли.

3. Выводы

Вычисления функции $\theta(\mu)$ существенно отличаются друг от друга при $\mu \leqslant 1$ и $\mu \gg 1$. При $\mu \leqslant 1$ нужно пользоваться формулами § 1, при $\mu \gg 1$ формулами § 2. При вычислении среднего тока приходится учитывать как интервал $\mu < 1$, так и интервал $\mu > 1$.

В табл. 1 приведены значения функции $\theta(\mu)$ для разных значений переменной μ.

Таблица 1

μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$
0,00	1,0000	1.2	0,3431	3,6	0.1410
0,10	0.9862	1.4	0,306	4,0	0,1282
0,04	0,9467	1,6	0,276	5,0	0,1046
0,1	0,8754	1,8	0,252	10,0	0,0543
0,2	0,7753	2,0	0,232	40,0	0,0140
0,4	0,6263	2,2	0,214	100.0	0,0056
0,6	0,5221	2,5	0,1936	∞	0,0000
0,8	0,4456	2,8	0,1758		
1,0	0,3881	3,2	0,1565		

Значения $\theta(\mu)$ при $\mu < 1{,}2$ и $\mu > 2{,}5$ вычислены соответственно с помощью разложения (19′) и асимптотического разложения (26). В интервале $1{,}2 < \mu < 2{,}5$ значения функции $\theta(\mu)$ с достаточно большой точностью получаются графическим интерполированием. Величины 1,2 и 2,5 взяты несколько произвольно и их выбор объясняется чисто вычислительными причинами.

Табл. 1 и рис. 1 подтверждают, что функция $\theta(\mu)$ монотонно убывает при возрастании μ.

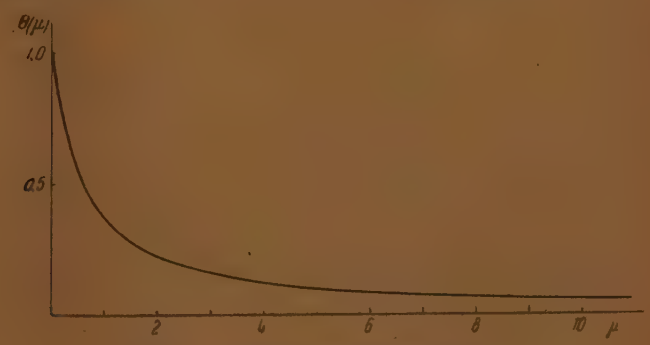


Рис. 1. Кривая зависимости $\theta(\mu)$ от μ

Для расчетов удобно пользоваться приведенной силой тока

$$\tilde{I} = \frac{I}{\bar{I}_d}, \tag{34}$$

где $\bar{I}_d$ средний предельный ток диффузии. Последний дается формулой (2)

$$I_d = \frac{6}{7}\,\frac{4\pi\varepsilon^2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{7}{3}}\,n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\,\tau^{1/2}$$

Подставляя в (34) и пользуясь для I выражением (32), получим

$$\tilde{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{1/3}} \theta(\mu), \tag{35}$$

где

$$\mu_0 = \frac{\sqrt{\tau}}{k}. \tag{36}$$

Дя вычисления среднего за время жизни капли приведенного тока выгодно интегрировать по безразмерному параметру μ. Формула для среднего приведенного тока приобретает вид

$$\bar{\tilde{I}} = \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \mu_0^{-7/3} \int_0^{\mu_0} \mu^{7/3} \cdot \theta(\mu) \cdot d\mu. \tag{37}$$

Если в выражении (37) для среднего приведенного тока поставить вместо функции $\theta(\mu)$ ее разложение в ряд, то мы получим разложение $\bar{\tilde{I}}$ по степеням μ_0, сходящееся при всех значениях μ_0. Пользоваться этим рядом удобно при значении μ_0, не превышающем 1,2, При этом мы получаем значение

$$\bar{\tilde{I}} = 7\sqrt{\pi}\left[\frac{1}{10}\mu_0 - \frac{1}{13}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\mu_0^2 + \frac{1}{16}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)\cdot\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}\mu_0^3 - \cdots,\right] =$$

$$= 1{,}241\mu_0 - 1{,}332\mu_0^2 + 1{,}278\mu_0^3 - \cdots \tag{38}$$

Таблица 2

μ_0	$\lg \mu_0$	$\bar{\tilde{I}}$	μ_0	$\lg \mu_0$	$\bar{\tilde{I}}$
0,00	$-\infty$	0,000	1,8	0,255	0,707
0,01	$\bar{2}$,000	0,012	2,0	0,301	0,730
0,02	$\bar{2}$,301	0,026	2,2	0,342	0,750
0,04	$\bar{2}$,602	0,049	2,4	0,398	0,777
0,10	$\bar{1}$,000	0,112	2,8	0,447	0,797
0,2	$\bar{1}$,301	0,204	3,2	0,505	0,820
0,4	$\bar{1}$,602	0,344	3,6	0,556	0,837
0,6	$\bar{1}$,778	0,444	4,0	0,602	0.851
0,8	$\bar{1}$,903	0,520	5,0	0,699	0,881
1,0	0,000	0,578	10.0	1,000	0,937
1,2	0,079	0,607	40,0	1,602	0,984
1,4	0,146	0,648	100,0	2,000	0,994
1,6	0,204	0,681	∞	∞	1,000

При $\mu_0 \geqslant 10$ с точностью до 0,001 получим для приведенного среднего тока выражение

$$\bar{\tilde{I}} = 1 - \frac{7}{4}\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+1\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}\mu_0^{-1} + 7\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+1\right)\cdot\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)\cdot\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}\mu_0^{-2} - \cdots$$

$$\cong 1 - 0{,}656\,\mu_0^{-1} + 0{,}303\,\mu_1^{-2}$$

Если μ_0 лежит в интервале от 1,2 до 10, то при вычислении $\bar{\bar{I}}$ нужно вычислять интеграл, входящий в (37), пользуясь табл. 1 для функции $\theta(\mu)$.

Значения $\bar{\bar{I}}$, вычисленные указанным путем для разных значений μ_0, приведены в табл. 2. Изображенная на рис. 2 кривая зависимости $\bar{\bar{I}}$ от $\lg \mu_0$ представляет собою приведенную кривую концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде при необратимой электро-

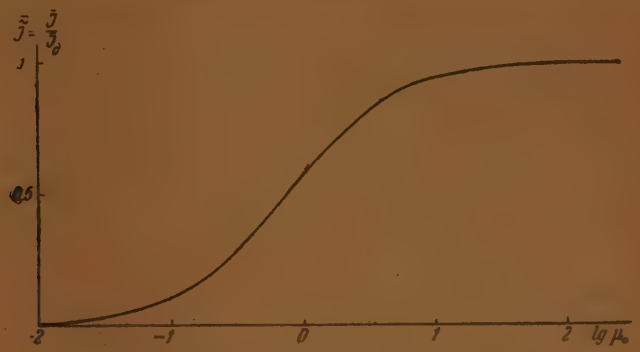


Рис. 2. Кривая зависимости $\bar{\bar{I}}$ от $\lg \mu_0$

химической реакции 1 порядка (ордината $\bar{\bar{I}}$ пропорциональна среднему току диффузии, абсцисса $\lg \mu_0$ связана с потенциалом линейной зависимостью).

Все численные расчеты и графики выполнены В. С. Багоцким, которому я приношу за труд и дискуссии мою признательность.

Вопрос, решению которого посвящена статья, был поставлен А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем, которым выражаю благодарность за ценные для меня дискуссии.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ilković, Coll. Trav. Chim., 6, 498, 1934.
2. E. Rideal a. D. McGilavry, Rec. Trav. Chim., 58, 1013, 1937.
3. I. Kolthof a. J. Lingane, Polarography, 1941.
4. J. Tomeš, Coll. Trav. Chim., 9, 150, 1937.
5. А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, 18, 23, 1943.

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. II

КРИВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДОРОДА

В. С. Багоцкий

Изучением кинетики реакции катодного выделения водорода на ртути с помощью капельного ртутного электрода занимался ряд исследователей. Преимущества капельного электрода по сравнению с ртутным электродом (периодическое обновление поверхности электрода) имеют большое значение при изучении реакций, особенно чувствительных к посторонним примесям на поверхности электрода, как, например, реакции разряда водородных ионов.

Первые работы по изучению водородного перенапряжения с помощью капельного электрода проводились Гейровским и его сотрудниками [1]. Результаты их экспериментальных исследований отличаются от результатов работ других авторов необычным значением наклона кривых зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока. Так, в работе Гейровского в разных кислотах было найдено значение коэффициента наклона, равное 0,087 V или $\frac{3}{2}\,\frac{2{,}3\cdot RT}{F}$, в то время как экспериментальные данные других авторов сходятся на значениях, близких к 0,116 или $2\,\frac{2{,}3\cdot RT}{F}$. В ряде более поздних работ указанных авторов было установлено, что значение коэффициента наклона не постоянно, а меняется в зависимости от плотности или силы тока и от скорости вытекания ртути из капилляра капельного электрода.

При обсуждении результатов, полученных разными авторами при изучении водородного перенапряжения с помощью капельного ртутного электрода, необходимо различать два случая:

а) выделение водорода из растворов с низкой концентрацией водородных ионов (10^{-3} экв/л и меньше), сопровождающееся концентрационной поляризацией, и

б) выделение водорода из сравнительно концентрированных растворов кислот при таких же плотностях тока, не сопровождающееся концентрационной поляризацией.

Вопрос о кинетике выделения водорода на капельном ртутном электроде при отсутствии концентрационной поляризации детально рассмотрен в работе Иофа и Колычева [2]. В этой работе результаты измерений на капельном электроде сопоставлены с измерениями на стационарном ртутном электроде в тех же растворах. Было показано, что при правильном учете величины площади ртутной капли и характере ее изменения во времени, кривая перенапряжения на капельном электроде совпадает с кривой на стационарном электроде не только по наклону, но и по абсолютному значению перенапряжения. Расхождения, наблюдавшиеся при низких и при высоких плотностях тока объясняются специфическими особенностями капельного электрода: резким уменьшением периода капания при высокой катодной поляризации и наличием «нефарадеевского» тока заряжения двойного слоя вновь образующейся поверхности электрода. Ток заряжения сказывается заметно при низкой плотности

«фарадеевского» тока восстановления ионов водорода. Эти специфические особенности капельного электрода поддаются количественному учету; после введения всех необходимых поправок кривые перенапряжения на капельном и на стационарном электродах совпадают в широком интервале плотности тока.

Вопрос о характере кривых перенапряжения водорода на капельном ртутном электроде при наличии концентрационной поляризации до последнего времени не получил окончательного решения.

Томеш [3] использовал для расчета кривых концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде выведенное Ильковичем [4] уравнение для величины тока диффузии к капельному ртутному электроду. По Томешу, уравнение этих кривых получается из уравнения перенапряжения водорода, если заменить концентрацию водородных ионов, входящую в это уравнение, значением концентрации ионов около поверхности электрода $[H^+]_s = [H^+]_0(1 - \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d})$. Пользуясь уравнением перенапряжения, вытекающим из теории А. Н. Фрумкина [5],

$$\varphi = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln[H^+] - \frac{RT}{\alpha F}\ln i \qquad (1)$$

(a и α — постоянные, $\alpha \sim \frac{1}{2}$; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса по поверхности электрода), автор вывел уравнение (считая значение ψ_1 постоянным)

$$\varphi = k - \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} \qquad (2)$$

($\bar{I}$ — усредненный ток к капельному электроду, $\bar{I}_d$ — усредненный предельный ток диффузии к капельному электроду).

Постоянная k уравнения (2) связана с постоянной a уравнения перенапряжения, а также с рядом членов, учитывающих геометрические особенности капельного электрода. Эта связь может быть найдена следующим образом [6].

Согласно уравнению Ильковича, плотность тока меняется по мере роста ртутной капли обратно пропорционально квадратному корню из времени, протекшего с начального момента жизни капли $i = A \cdot t^{-1/2}$. Подставляя в уравнение (1) выражение для i и написанное выше выражение для $[H^+]$, получаем

$$\varphi = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d} + \frac{RT}{\alpha F}\ln(\bar{I}_d - \bar{I}) - \frac{RT}{\alpha F}\ln A \cdot t^{-1/2}. \qquad (3)$$

При измерениях с капельным ртутным электродом потенциал электрода во время роста отдельной капли, как правило, поддерживается постоянным. Усредняя выражение для потенциала (3) за время жизни капли от $t = 0$ до $t = \tau$ (момент отрыва капли), находим

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\varphi \cdot dt =$$

$$= a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d} + \frac{RF}{\alpha F}\ln(\bar{I}_d - \bar{I}) - \frac{RT}{\alpha F}\ln A\tau^{-1/2} - \frac{RT}{2\alpha F}. \qquad (4)$$

Плотность тока в момент отрыва капли $i_\tau = A \cdot \tau^{-1/2}$ равна $\frac{I_\tau}{S_\tau}$ (S_τ — площадь капли в момент ее отрыва) или $\frac{7}{6}\frac{\bar{I}}{S_\tau}$, так как, согласно урав-

нению Ильковича, средний ток составляет $^6/_7$ тока в момент отрыва капли. Подставляя в (4)

$$\bar{\varphi}=a-\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1+\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[\mathrm{H}^\cdot]}{\bar{I}_d}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{7}{6S_\tau}-\frac{RT}{2\alpha F}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d-\bar{I}}, \qquad (5)$$

отсюда находим

$$k=a-\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1+\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[\mathrm{H}^\cdot]}{\bar{I}_d}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{7}{6S_\tau}-\frac{RT}{2\alpha F}. \qquad (6)$$

Это уравнение допускает количественный расчет кривых концентрационной поляризации водорода на капельном ртутном электроде, если известно уравнение перенапряжения на стационарном ртутном электроде (т. е. если известны постоянные a и α). Отношение $[\mathrm{H}^\cdot]/\bar{I}_d$ может быть найдено опытным путем или рассчитано по уравнению Ильковича.

Экспериментальные кривые концентрационной поляризации, полученные Томешом и Новаком [7], не согласуются с некоторыми следствиями из уравнения (5). Наблюдается небольшое различие в форме кривых, а также некоторое смещение потенциала полуволны (потенциала, при котором сила тока достигает половины своего предельного значения) с pH раствора, которое, согласно приведенному уравнению, не должно было бы иметь места. Исходя из этих данных, Томеш приходит к выводу о неприменимости уравнения Фрумкина [1] к капельному ртутному электроду.

Фрумкин [6] сравнивал величины перенапряжения, найденные Томешом на капельном электроде, с величинами, измеренными на стационарном ртутном электроде. При этом было показано, что кривые концентрационной поляризации на капельном электроде сдвинуты на 20—30 mV в положительную сторону по сравнению с кривыми, вычисленными по уравнению (5). Такой сдвиг соответствует кажущемуся снижению перенапряжения на капельном электроде.

Рядом измерений, проведенных в лаборатории электрохимии МГУ, было показано, что наблюдавшиеся Томешом отклонения формы кривой концентрационной поляризации на капельном электроде от формы соответствующей уравнению (5), на самом деле незначительны. Однако сдвиг кривых концентрационной поляризации в сторону более положительных не мог быть устранен. Расхождение в 12—20 mV, которое само по себе невелико, но все же превосходит возможные погрешности опыта, воспроизводилось в ряде независимых измерений.

Причина расхождения опытных данных с выводами теории связана с неприменимостью уравнения Ильковича к реакции выделения водорода, как и вообще ко всякой необратимой электрохимической реакции. Учет кинетики реакции на поверхности электрода меняет граничные условия дифференциального уравнения диффузии для реагирующих ионов или молекул по сравнению с граничными условиями, при которых было выведено уравнение Ильковича. Точное математическое решение такой диффузионной задачи для реакции первого порядка подробно изложено в части 1. Целью настоящего сообщения является сопоставление ряда экспериментальных данных с выводами этой теории.

Уравнение кривых концентрационной поляризации на капельном электроде для электрохимической реакции первого порядка

Дальнейшие выводы применимы не только для реакции выделения водорода, но для любой электрохимической реакции первого порядка,

т. е. для таких реакций, скорость которых может быть выражена кинетическим уравнением типа

$$i = \frac{1}{\beta} C, \tag{7}$$

где $\frac{1}{\beta}$ — коэффициент пропорциональности, вообще говоря, зависящий от потенциала электрода. Для частного случая реакции выделения водорода, для которой экспериментально доказана применимость уравнения (1) [9], этот коэффициент равняется

$$\beta = \exp\left[\frac{F\{\alpha(\varphi - a) + (1-\alpha)\psi_1\}}{RT}\right]. \tag{1'}$$

При отсутствии концентрационной поляризации на капельном электроде концентрация реагирующих частичек у поверхности электрода не меняется по мере роста отдельной капли и остается равной концентрации на большом расстоянии от электрода. Плотность тока при этих условиях зависит только от потенциала электрода. По мере роста ртутной капли при постоянном ее потенциале (что соответствует условиям полярографических измерений) плотность тока остается постоянной, в то время как сила тока возрастает пропорционально с ростом поверхности. Считая объемную скорость вытекания ртути из капилляра постоянной и равной γ, получаем для радиуса капли в момент времени t после начала образования капли

$$R = \sigma \cdot t^{1/3}, \quad \text{где} \quad \sigma = \left(\frac{3\gamma}{4\pi}\right)^{1/3},$$

и для силы тока

$$I = 4\pi R^2 \cdot i = 4\pi\sigma^2 t^{2/3} \cdot i = 4\pi\sigma^2 \frac{C}{\beta} \cdot t^{2/3}, \tag{8}$$

т. е. сила тока возрастает пропорционально времени в степени $\frac{2}{3}$. Обозначая время жизни ртутной капли (период капания) через τ, получаем для среднего тока к капельному электроду (измеряемого во время полярографических определений):

$$\overline{I} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau I \cdot dt = \frac{3}{5} \cdot 4\pi\sigma^2 \frac{C}{\beta} \cdot \tau^{2/3}. \tag{9}$$

Для удобства дальнейших вычислений и для сравнения различных уравнений целесообразно привести все соотношения в безразмерную форму. Для этой цели определим приведенный ток $\tilde{I}$ как отношение тока I в момент времени t к среднему значению предельного тока диффузии, вычисленному по уравнению Ильковича для одинаковых условий капания (скорость вытекания ртути и период капания). Последняя величина, как известно, равна

$$\overline{I}_d = \frac{6\sqrt{\pi}}{7} \cdot 4\sigma^2 h c_0 \cdot \tau^{1/6}, \quad \text{где} \quad h = \sqrt{\frac{7}{3}}\, nFD^{1/2}. \tag{10}$$

Отсюда находим для приведенного тока

$$\tilde{I} = \frac{I}{\overline{I}_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{i^{2/3}}{h\beta\tau^{1/6}}, \tag{11}$$

или, обозначая безразмерное отношение $\frac{t^{1/6}}{h\beta}$ через μ и соответствующее

значение этого отношения для момента отрыва капли τ через μ_0, получим

$$\bar{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{1/3}}. \tag{11'}$$

Среднее значение приведенного тока может быть соответственно представлено в виде

$$\bar{\bar{I}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu_0^{4/3}}{\mu_0^{1/3}} = \frac{7\sqrt{\pi}}{10} \cdot \mu_0. \tag{12}$$

В разобранном случае, в котором не учитывается тормозящее влияние диффузии ионов и в котором общая скорость реакции определяется только кинетикой электрохимической реакции на поверхности электрода, приведенный ток может, в частности, принять значения больше единицы.

При наличии концентрационной поляризации у поверхности электрода, т. е. когда имеет место влияние диффузионной кинетики на общую скорость реакции, концентрация реагирующих частичек у поверхности раствора, которая в начальный момент образования капли равнялась концентрации в глубине раствора, по мере роста капли непрерывно убывает. Быстрота убывания концентрации зависит от скорости, с которой реагирующие ионы исчезают благодаря электрохимической реакции, и от скорости подачи новых ионов из глубины раствора посредством диффузии. Точный расчет показывает, что концентрация у поверхности электрода является функцией безразмерного отношения μ, в которое, кроме времени, входят коэффициент диффузии реагирующих частичек (через величину h) и коэффициент скорости электрохимической реакции $\frac{1}{\beta}$. Закон изменения концентрации во времени может быть представлен в виде

$$c_s = c \cdot \theta(\mu), \tag{13}$$

где $\theta(\mu)$ есть универсальная функция, монотонно убывающая с ростом μ. При $\mu=0$ (что при конечных значениях h и β соответствует $t=0$, т. е. начальному моменту жизни капли) значение этой функции равняется единице. С ростом μ, т. е. времени, функция $\theta(\mu)$ и вместе с ней концентрация у поверхности убывает, приближаясь для больших значений μ асимптотически к нулю. Падение концентрации у поверхности ускоряется, если уменьшается коэффициент диффузии реагирующих частичек или если ускоряется электрохимическая реакция (возрастает коэффициент $\frac{1}{\beta}$), так как в обоих этих случаях при одном и том же значении времени t параметр μ возрастает. Ход функции $\theta(\mu)$ изображен на рис. 1 и значения этой функции приведены в табл. 1 предыдущего сообщения.

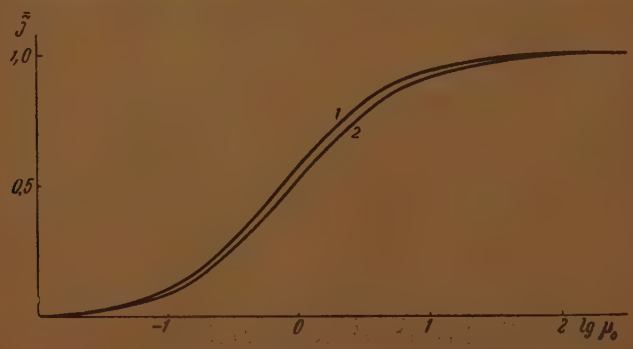


Рис. 1. Приведенные кривые концентрационной поляризации. *1* — вычислено по уравнению (17), *2* — вычислено по уравнению (19)

В соответствии с изменением концентрации ионов во времени плотность тока, сила тока и приведенная сила тока могут быть выражены соотношениями

$$i = \frac{1}{\beta} c \cdot \theta(\mu), \tag{14}$$

$$I = 4\pi\sigma^2 \frac{c}{\beta} t^{2/3} \cdot \theta(\mu), \tag{15}$$

$$\tilde{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{2/3}} \theta(\mu), \tag{16}$$

которые получаются из уравнений (7), (8) и (11′) подстановкой значения концентрации из уравнения (13). Как видно из формулы (15), сила тока по мере роста капли возрастает не пропорционально времени в степени $\frac{2}{3}$, а медленнее, так как по мере увеличения времени t $\theta(\mu)$ падает.

Среднее значение приведенного тока диффузии за время жизни отдельной капли равняется

$$\bar{\tilde{I}} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \tilde{I} \cdot dt = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{1}{\mu_0^{2/3}\tau} \int_0^\tau \mu^{4/3} \cdot \theta(\mu) \cdot dt =$$

$$= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{1}{\mu_0^{2/3}} \int_0^{\mu_0} \mu^{1/3} \cdot \theta(\mu) \cdot d\mu. \tag{17}$$

Согласно этому выражению средний приведенный ток является функцией только параметра μ_0. Интеграл может быть решен аналитическим или графическим путем для любых значений μ_0. Вид зависимости $\bar{\tilde{I}}$ от $\lg \mu_0$ показан на рис. 2 и приведен в табл. 2 предыдущего сообщения. Указанная зависимость представляет собою универсальную приведенную кривую концентрационной поляризации (полярографическую кривую) для мономолекулярной реакции. Расчет полярографической кривой для каждого конкретного случая (т. е. для каждой конкретной реакции и для конкретных условий капания) проводится из этой универсальной кривой соответствующей заменой переменных по осям координат.

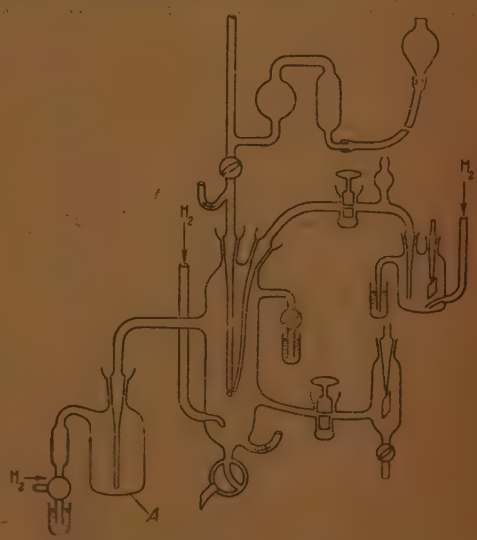


Рис. 2. Электролитическая ячейка с капельным ртутным электродом

Из хода зависимости $\bar{\tilde{I}}$ от $\lg \mu_0$ вытекает, что с возрастанием значения μ_0 средний приведенный ток стремится к единице. Это значит, что указанные формулы, которые были выведены с учетом изменения концентрации у поверхности во времени, приводят к такому же значению для среднего предельного тока диффузии, что и уравнение Ильковича.

При значениях потенциала (т. е. значениях $\lg \mu_0$), при которых ток еще не достигает своего предельного значения, ход кривых концентрационной поляризации, рассчитанных указанным путем, отличается, однако, от хода кривых, рассчитанных при предположении о постоянстве концентрации у поверхности электрода во время роста капли (уравнение Ильковича — Томеша). Это можно показать, если привести последнее уравнение в такой же безразмерный вид, как уравнения (11), (12), (16) или (17).

Из формулы (5) легко получить выражения для среднего приведенного тока диффузии

$$\bar{\bar{I}} = \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d} = \frac{c \cdot s_\tau}{c \cdot s_\tau + \beta \cdot \bar{I}_d \cdot \frac{7}{6}\sqrt{e}} \tag{5'}$$

или, подставляя значение для $\bar{I}_d$ по формуле (10) и пользуясь переменной μ_0,

$$\bar{\bar{I}} = \frac{\mu_0}{\mu_0 + \sqrt{\frac{e}{\pi}}}. \tag{18}$$

Уравнение (18) представляет собою, как и уравнение (17), универсальную (безразмерную) зависимость между средним приведенным током и параметром μ_0. На рис. 1 сопоставлены кривые, вычисленные с помощью уравнений (17) и (18). Как видно из этого рисунка, кривая, вычисленная по первому из этих уравнений, сдвинута в область более низких значений μ_0; наблюдается некоторое, правда, незначительное расхождение в форме кривых. Значения $\lg \mu_0$ для точки полуволны (т. е. для точки, в которой средний приведенный ток принимает значение 0,5) равны для кривых (17) и (18) соответственно —0,14 и —0,04. Разности $\Delta \lg \mu_0$ или $\Delta \lg \beta$, равной 0,10, соответствует, согласно соотношению (1′), разность потенциалов, равная $0{,}10\frac{2{,}3RT}{\alpha F}$. Для реакции выделения водорода, для которой $\alpha \sim 0{,}5$, сдвиг кривой (17) по сравнению с кривой, вычисленной по уравнению (18), составляет, таким образом, примерно 12 mV в сторону более положительных потенциалов.

Сдвиг кривой, рассчитанной при точном учете концентрационной поляризации, в сторону положительных потенциалов означает, что средняя концентрация ионов водорода у поверхности капельного электрода за время жизни отдельной капли превышает концентрацию, вычисленную с помощью соотношений $(H^+]_s = [H^+]\left(1 - \frac{I}{I_d}\right)$, которое становится неприменимым, если концентрацию и ток в любой момент времени заменить их средними значениями. Расхождение между обеими кривыми несколько увеличивается в их верхних частях, ибо при соответствующих им потенциалах концентрация ионов водорода у поверхности электрода значительно отличается от концентрации в объеме раствора.

Экспериментальная часть

Измерения кривых концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде проводились в растворах соляной кислоты в 0,33 N KCl.

Перенапряжение на капельном ртутном электроде измерялось в приборе, описанном в работе Иофа и Колычева [2] (см. рис. 2). Особенным преимуществом этого прибора является возможность определения размеров образующихся ртутных капель во время опыта. Для этой цели служит специальный кран полумесячной формы, который позволяет собирать определенное количество ртутных капель и опускать их из прибора на часовое стеклышко для взвешивания.

Применялся капилляр цилиндрической формы длиной 7 см и диаметром приблизительно 50 μ. Период капания определялся с точностью до 0,02 сек. при различных значениях величины катодной поляризации.

Для повышения точности и воспроизводимости измерений и для уменьшения возможности загрязнения раствора применялась следующая методика работы.

Раствор в боковой ячейке *A* предварительно освобождался от растворенного кислорода двенадцатичасовым продуванием чистого водорода. Затем раствор передавливался давлением водорода в центральную часть ячейки, где подвергался очистке катодной поляризацией в течение 10—12 час. Катодом для очистки служила ртуть, налитая в нижнюю часть ячейки. Платиновый анод был отделен от катодной ячейки краном. Во время измерений ртутная капля поляризовалась относительно ртути на дне ячейки, служащей анодом. Для предотвращения анодного растворения ртуть на дне во время измерений продолжала находиться под дополнительной катодной поляризацией при помощи платинового анода. Специальными контрольными опытами было показано, что такая дополнительная катодная поляризация нижнего электрода не сказывается на результатах измерений.

Сифон, ведущий к вспомогательному электроду, подходил к висящей ртутной капле на расстояние порядка 0,5—0,8 мм. Потенциал капли определялся компенсационным методом относительно обратимого водородного электрода в растворе 0,001 *N* HCl в 0,33 *N* KCl. Диффузионный потенциал между раствором в ячейке водородного электрода и основным раствором не превышал 1 mV и, следовательно, его можно было не учитывать.

Поляризационный ток измерялся зеркальным гальванометром завода «Эталон» с периодом колебаний около 15 сек.; внутреннее и критическое сопротивление гальванометра лежали в пределах 200—400 Ω при средней чувствительности $3 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Такая характеристика гальванометра наиболее удобна для прецизионных полярографических измерений.

Начальная концентрация кислоты в отдельных опытах колебалась от 1 до $5 \cdot 10^{-4}$ экв/л. Вследствие катодной поляризации раствора от начала измерения концентрация кислоты несколько снижалась. Значение концентрации водородных ионов в момент измерения находилось по величине предельного тока диффузии, которая пропорциональна концентрации. Коэффициент пропорциональности определялся в растворе кислоты известной концентрации, не подвергнутому предварительной катодной поляризации.

Все измерения проводились при температуре 20° С в воздушном термостате.

Ток, проходящий через поляризационную цепь капельного электрода складыся из тока восстановления водородных ионов и из тока, необходимого для заряжения двойного слоя вновь образующейся поверхности капельного электрода (нефарадеевский ток или ток заряжения). Зависимость тока заряжения от потенциала определялась в растворе 0,33 *N* KCl, не содержавшем кислоту. Сила тока, соответствующая восстановлению ионов водорода, находилась как разность общего тока и тока заряжения капельного электрода.

В средних участках кривых концентрационной поляризации воспроизводимость в ходе одного и того же опыта лежала в пределах 5 mV.

Результаты измерения

В табл. 1 и 2 приведены результаты двух измерений кривых зависимости тока разряда водорода от потенциала капельного электрода. В первом столбце приведены значения потенциала капельного электрода относительно потенциала нормального водородного электрода, во втором столбце — измеренные значения суммарного тока, протекающего через капельный электрод, в третьем столбце — значение тока разряда водородных ионов (в микроамперах). Измерения проводились в растворах 0,33 *N* KCl+$3{,}9 \cdot 10^{-4}$*N* HCl и, соответственно, $0{,}48 \cdot 10^{-4}$*N* HCl.

Опытные данные сопоставлялись с кривыми концентрационной поляризации, рассчитанными с помощью уравнения (17), точно учитывающего концентрационные изменения у поверхности электрода. Приведенная кривая концентрационной поляризации, соответствующая уравнению (17) и изображенная на рис. 1, может быть преобразована в обычную кривую зависимости тока диффузии от потенциала, если известны уравнение кинетики электрохимической реакции на поверхности электрода (т. е. числовые значения констант уравнения (1)), коэффициент диффузии восстанавливаемого иона водорода, скорость вытекания ртути из капилляра и период капания.

Таблица 1

Опытные данные для концентрационной поляризации водорода в растворе $3{,}9\cdot10^{-4}N$ HCl + 0,33 N KCl

φV	$\bar{I}\mu A$	$\bar{I}_H\cdot\mu A$
—1,010	0,12	0,00
—1,186	0,25	0,10
—1,236	0,50	0,34
—1,296	1,22	1,06
—1,324	1,69	1,52
—1,354	2,26	2,09
—1,364	2,33	2,15
—1,372	2,45	2,27
—1,382	2,65	2,47
—1,402	3,02	2,84
—1,410	3,04	2,86
—1,476	3,45	3,25
—1,550	3,54	3.31

Таблица 2

Опытные данные для концентрационой поляризации водорода в растворе $0{,}48\cdot10^{-4}N$HCl + 0,33 N KCl

φV	$\bar{I}\mu A$	$\bar{I}_H\cdot\mu A$
—1,264	0,252	0,096
—2,312	0,337	0,176
—1,356	0,424	0,254
—1,432	0,566	0,386
—1,500	0,608	0,411

Кинетика выделения водорода на покоящемся ртутном электроде в растворах HCl + KCl при температуре 20° С подчиняется кинетическому уравнению [8]:

$$\varphi = -1{,}460 - \psi_1 + \frac{2RT}{F}\ln[H^+] - \frac{2RT}{F}\ln i \quad V, \qquad (1'')$$

откуда

$$\beta = \exp_{10}\left\{\frac{\varphi + \psi_1 + 1{,}460}{0{,}116}\right\}. \qquad (1''')$$

Применимость этого уравнения была раньше проверена опытным путем в интервале концентрации HCl от 0,001 до 0,1 экв/л и KCl от 0,01 до 0,33 экв/л.

Значения ψ_1 — потенциала в уравнениях (1'') или (1''') вычисляются по уравнению, вытекающему из теории Штерна строения двойного электрического слоя (см. [8])

$$k(\varphi^0 - \psi_1) = 2\sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}}\,\mathrm{sh}\left(\frac{F\psi_1}{2RT}\right) \qquad (19)$$

(φ^0 — потенциал электрода относительно точки нулевого заряда, k — емкость гельмгольцевской части двойного слоя, D — диэлектрическая постоянная, c — общая концентрация 1—1-валентных электролитов).

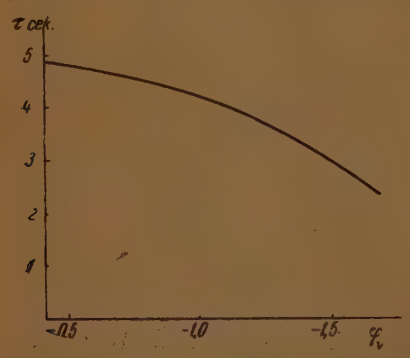


Рис. 3. Зависимость периода капания капельного ртутного электрода от потенциала

Скорость вытекания ртути из капилляра почти не зависит от состава раствора и от потенциала электрода. Среднее значение из ряда определений составляло 0,00154 г·сек$^{-1}$ или, для объемной скорости вытекания, γ=0,000114 см^3·сек$^{-1}$.

Период капания сильно меняется с изменением поляризации капельного электрода. Зависимость периода капания от потенциала изображена на рис. 3 и напоминает форму электрокапиллярной кривой.

Коэффициент диффузии ионов водорода в 0,33 N KCl определялся по величине предельного тока диффузии в растворе точно известной концентрации. Определение проводилось в растворе $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ N Cl + + 0,33 N KCl. Предельное значение тока диффузии за вычетом тока заряжения составляло 3,55 μA при потенциале —1,580 V относительно нормального водородного электрода. Период капания при этом потенциале составлял 2,75 сек. Из этих данных по формуле Ильковича [10] для предельного тока диффузии для величины коэффициента диффузии ионов водорода в растворе 0,33 N KCl найдено значение $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ см². сек⁻¹. Такая величина несколько ниже известного из литературы значения коэффициента диффузии ионов водорода в предельно разбавленных растворах ($8{,}15 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ при 20° C [9]).

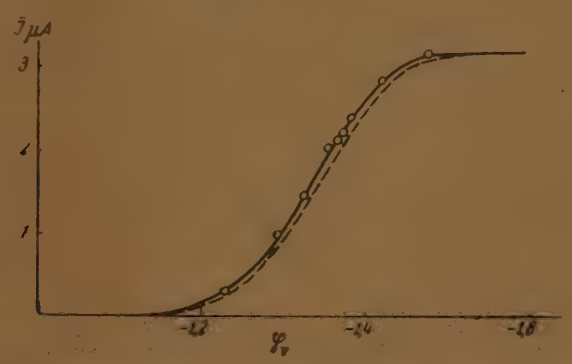


Рис. 4. Кривые концентрационной поляризации в растворе $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ NHCl + 0,33 NKCl. Сплошная кривая — вычислено по уравнению (17), пунктирная кривая — вычислено по уравнению (18), кружки — экспериментальные данные

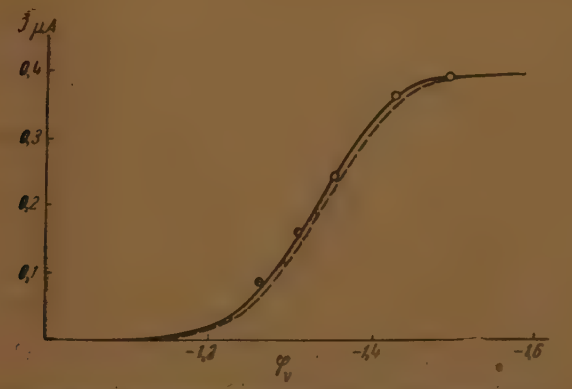


Рис. 5. Кривые концентрационной поляризации в растворе $0{,}48 \cdot 10^{-4}$ N HCl + 0,33 NKCl. Сплошная кривая — вычислено по уравнению (17), пунктирная кривая — вычислено по уравнению (18), кружки — экспериментальные данные

Результаты измерений и расчетов сопоставлены на рис. 4 и 5. Сплошной линией обозначена кривая концентрационной поляризации водорода на капельном электроде, пересчитанная указанным выше путем из уравнения приведенной кривой (17). Кружочками отмечены эксперименталь-

ные данные. Из рисунка видно, что вычисленная кривая концентрационной поляризации не только правильно передает общую форму экспериментальной кривой, но и по своему положению совпадает с опытными значениями потенциала поляризованного электрода. Сдвиг опытной кривой на 15—25 mV, наблюдавшийся при старом способе расчета, почти полностью устраняется при точном учете явления концентрационной поляризации для необратимого процесса выделения водорода на капельном электроде. Для сравнения на рис. 4 и 5 пунктиром изображена кривая концентрационной поляризации, вычисленная при предположении о постоянстве концентрации ионов у поверхности электрода за время жизни отдельной капли (уравнение (18)).

Обсуждение результатов

Совпадение опытных и вычисленных кривых зависимости тока разряда водорода на капельном ртутном электроде от потенциала указывает на то, что предпосылки, положенные в основу вывода уравнений для величины тока диффузии при протекании необратимой электрохимической реакции первого порядка на поверхности капельного электрода, правильно отражают явления, имеющие место на этой поверхности при выделении водорода. С помощью этих уравнений возможен точный количественный учет концентрационной поляризации и ее влияния на общую кинетику реакции.

Этот вывод имеет значение для практической полярографии, так как показывает применимость капельного ртутного электрода для количественного исследования необратимых электрохимических реакций первого порядка.

Проведенные в настоящей работе измерения позволяют одновременно проверить применимость уравнения перенапряжения (1), вытекающего из теории водородного перенапряжения А. Н. Фрумкина, в области низких концентраций ионов водорода. Эта проверка показывает, что закономерности, выраженные уравнением (1), остаются в силе во всей области концентраций, исследованной в работе. Числовые значения констант уравнения перенапряжения (см. уравнение (1″)),найденные раньше для раствора 0,1 N HCl, сохраняют свою величину и для самых низких концентраций, при которых проводились исследования. Нижний предел концентраций, для которых проводились измерения, составлял, примерно, 10^{-5} экв/л (верхние участки кривых концентрационной поляризации).

Зависимость водородного перенапряжения от состава раствора, выраженная в теории Фрумкина, проверялась, таким образом, в интервале концентраций водородных ионов от 10^{-5} до 10^{-1} экв/л, т. е. при изменении концентрации в 10 000 раз.

Высказанный Гейровским [1] и другими авторами взгляд о различии кинетики выделения водорода на движущейся и на покоящейся поверхности электрода не может быть подтвержден. Как показывают результаты опыта, капельный ртутный электрод не вносит никаких специфических особенностей в кинетику протекающего на его поверхности электрохимического процесса разряда ионов водорода. Абсолютная величина константы уравнения перенапряжения сохраняет свое значение на капельном ртутном электроде даже в том случае, когда сказывается влияние концентрационной поляризации, осложняющее общую кинетику процесса выделения водорода.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Н. Фрумкину и З. А. Иофа за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии
Москва

Поступила
5.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Herasymenko, Z. Elektrochemie, **34**, 129, 1928; J. Heyrovsky, Coll. Trav. Chim., **9**, 273, 1937.
2. З. Иофа и А. Колычев, Журн. физ. хим., **14**, 58, 1940.
3. J. Tomeš, Coll. Trav. Chim., **9**, 150, 1937.
4. D. Ilkovič, Coll. Trav. Chim., **6**, 498, 1934.
5. А. Фрумкин, Z. physik. Chemie, **A164**, 121, 1933.
6. А. Н. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, **18**, 23, 1943.
7. I. Novak, Coll. Trav. Chim., **9**, 207, 1937.
8. В. Багоцкий, ДАН СССР, **58**, 1387, 1947.
9. Кольтгоф и Лингейн, Успехи хим., 8, 1652, 1939.

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. I

А. Б. Здановский

Изучение гетерогенных равновесий представляет большой практический и теоретический интерес.

Разработка учения о физико-химическом анализе, осуществленная Гиббсом, Вант-Гоффом, Н. С. Курнаковым и другими, способствовала плодотворному развитию различных отделов химии. В настоящее время, особенно при изучении многокомпонентных систем, назрела необходимость в дальнейшем теоретическом обобщении экспериментального материала по растворимостям.

Основные затруднения, встречающиеся при разработке теории растворимости, несомненно связаны со сложностью учета межмолекулярных сил, обусловливающих специфические свойства реальных растворов.

Наиболее доступным и плодотворным представляется изучение четырехкомпонентных и более сложных систем на основе уже определившихся свойств растворов в двух- и трехкомпонентных системах. В настоящей работе в качестве исходных данных приняты растворимости в двух- и трехкомпонентных системах и активности воды растворов, характеризующие структурные особенности растворителя.

Растворимость характеризуется таким термодинамическим равновесием, когда химический потенциал вещества, находящегося в донной фазе, равен химическому потенциалу того же вещества в растворе:

$$\mu_s^0 + KT \ln f_s = \mu^0 + KT \ln m + KT \ln f, \tag{1a}$$

или

$$m = \frac{f_s}{f} \cdot e^{\frac{\mu_s^0 + \mu^0}{KT}}, \tag{1b}$$

где m — растворимость в молярных долях вещества; $\mu_s{}^0$ и μ^0 — стандартные химические потенциалы вещества в чистом виде и в растворе, зависящие только от T и P; f_s и f — абсолютные коэффициенты активности вещества в чистом виде и в растворе. Последняя величина зависит не только от T и P, но и от m (mf=const).

Так как термодинамика не может без опыта предсказать вид функций для коэффициентов активности и химических потенциалов, то чисто термодинамический расчет растворимости оказывается неосуществимым. Обычно при выводе и построении формул для определения растворимостей различных веществ исходят из других, часто менее строгих зависимостей, как то: 1) закон осмотического давления Вант-Гоффа [1—3], 2) закон Рауля и уравнение Клаузиуса — Клапейрона [4—15], 3) уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, закон действующих масс и правило произведения растворимостей [12—14, 16—20], 4) уравнение изохоры Вант-Гоффа и уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулеса [21—23], 5) закон Больцмана и экспоненциальная зависимость растворимости одних веществ от содержания в растворах других [24—36], 6) приближенные полуэмпирические [37, 32] и эмпирические зависимости [20, 38—47].

При рассмотрении всех работ по теоретической интерпретации растворимостей различных веществ в смешанных растворах можно отметить

два основных направления: 1) установление соотношений между растворимостями и, обычно, температурами по типу термодинамического уравнения Ле-Шателье — Шредера и 2) уточнение и развитие экспоненциальных зависимостей типа формулы Сеченова. Возникновение обоих направлений связано с именами русских ученых И. Ф. Шредера (1890) и И. М. Сеченова (1889).

Не останавливаясь из-за недостатка места на анализе различных исследований по растворимости, укажем, что для наших целей для расчета взаимных растворимостей электролитов в трехкомпонентных системах наиболее приемлемы формулы Окерлёфа [33—36] и автора (публикуемые в другом месте), в более точной форме интерпретирующие уравнение Сеченова.

Основное наше положение для расчета растворимостей в системах с числом компонентов более трех гласит: растворимости одних и тех же солей в растворах различных электролитов с общими ионами при одинаковых активностях воды тех же растворов при смешении аддитивно складываются. Для растворов электролитов с разными ионами (взаимные пары) сказанное остается в силе при учете распределения электролитов по закону действующих масс. Исключение из данного правила будут представлять только растворы, содержащие электролиты, которые дают комплексные соединения в растворах. Но такие системы, как $KCl—MgCl_2—H_2O$ и $Na_2SO_4—MgSO_4—H_2O$, дающие в твердых фазах при невысоких температурах соответственно карналлит и астраханит, достаточно хорошо следуют высказанному правилу.

По закону Гиббса — Дюгема — Маргулеса

$$N_1 d\ln a_1 + N_2 d\ln a_2 + N_3 d\ln a_3 + N_4 d\ln a_4 = 0, \qquad (2)$$

где N_1, N_2, N_3 и N_4 — молярные доли компонентов, a_1, a_2, a_3 и a_4 — активности компонентов смеси.

При смешении растворов различного состава, но с одинаковыми активностями одной какой-либо соли и растворителя, последние, как показала соответствующая проверка, при отсутствии комплексообразования практически не меняются под влиянием перераспределения и взаимодействия примесей — электролитов.

Положим, мы имеем два исходных раствора при таких составах и активностях компонентов:

1) $N_1'(a_1')$ соли I, $N_2'(a_2')$ соли II и $N_4'(a_4')\,H_2O$,

2) $N_1''(a_1'')$ соли I, $N_3''(a_3'')$ соли III и $N_4''(a_4'')\,H_2O$,

где $a_1' = a_1''$, $a_4' = a_4''$, $N_1' + N_2' + N_4' = 1$, $N_1'' + N_3'' + N_4'' = 1$.

При смешении этих растворов в молярных долях x и $1-x$ так, чтобы в смеси общее число молей компонентов отвечало 1, находим

$$[xN_1' + (1-x)N_1'']\,d\ln a_1 + xN_2'\,d\ln a_2 + (1-x)N_3''\,d\ln a_3 + \\ + [xN_4' + (1-x)N_4'']\,d\ln a_4 = 0. \qquad (2a)$$

Согласно вышесказанному $a_1 = a_1' = a_1''$ и $a_4 = a_4' = a_4''$ при всех значениях x, а это значит, что

$$[xN_1' + (1-x)N_1'']\,d\ln a_1 = 0, \qquad (3a)$$

$$[xN_4' + (1-x)N_4'']\,d\ln a_4 = 0. \qquad (3b)$$

Учитывая зависимость (3a) и (3b), уравнение (2a) перепишется так:

$$xN_2'\,d\ln a_2 + (1-x)N_3''\,d\ln a_3 = 0, \qquad (4)$$

где $a_2 \neq a_2'$ и $a_3 \neq a_3''$. Из уравнения (4) следует, что изменение активности одного электролита при смешении наших растворов компенсируется соответствующим изменением активности другого.

Зависимость (3b) была проверена и подтверждена предыдущими исследованиями автора на примерах упругости пара таких водных растворов, как NaCl и KCl, NaCl и $MgCl_2$, Na_2SO_4 и $MgSO_4$, KCl и $MgCl_2$ с точностью 0,1—0,2 мм при 25° С [48] и на температурах кипения водных растворов тех же систем с точностью 0,03—0,09° С [49]. Зависимость (3a), так же как и (3b), подтверждается настоящей работой.

Исходя из принципа аддитивности растворимостей изоактивных растворов, с помощью экспериментальных или вычисленных растворимостей электролитов в трехкомпонентных системах можно вычислять растворимости одной и нескольких солей (или других электролитов) для любого заданного состава раствора из электролитов с общим ионом.

Допустим, мы имеем при постоянной активности воды a ряд трехкомпонентных растворов с концентрациями x_1 и y_1, x_2 и z_2..., где x_1, x_2...— растворимости одной и той же соли, y_1, z_2...— соответственные концентрации других электролитов. При смешении таких растворов в количествах M_1, M_2, M_3..., получим:

$$X = \frac{M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\Sigma Mx}{\Sigma M} = \alpha_1x_1 + \alpha_2x_2 + \alpha_3x_3 + ,\dots, \quad (4a)$$

где α_1, α_2, α_3 — весовые доли смешиваемых растворов при a=const.

$$Y = \frac{M_1y_1}{\Sigma M} = \alpha_1y_1, \; Z = \frac{M_2z_2}{\Sigma M} = \alpha_2z_2,\dots \quad (4b)$$

откуда

$$X = \frac{Y}{y_1} = x_1 + \frac{Z}{z_2}x_2 + \dots, \quad (5)$$

где X — искомая растворимость соли в смешанном растворе, Y, Z,...— концентрации других электролитов в том же растворе.

При определении растворимостей одной или нескольких солей в растворах с заданными концентрациями других электролитов Y, Z, ... мы подбираем для всех трехкомпонентных растворов с концентрациями x_1 и y_1, x_2 и z_2, образующих при смешении общий раствор, такое a, которое отвечало бы искомому составу X, Y, Z,...

При решении этой задачи мы задаемся двумя, тремя, а в ряде случаев и меньшим числом величин a. По ним находим ряд значений x_1 и y_1, x_2 и z_2,... либо с помощью формул растворимости, либо по графику, выражающему связь между составами трехкомпонентных систем с одной твердой фазой и активностями воды этих растворов.

Растворимость одной соли в растворах других электролитов может быть установлена при таком значении активности воды a, при котором одновременно удовлетворяются следующие два равенства:

$$X = \frac{Y}{y_1}x_1 + \frac{Z}{z_2}x_2 + \dots, \quad (5)$$

$$X = x_0\left(1 + \frac{Y}{y_0} + \frac{Z}{z_0} + \dots\right), \quad (6)$$

где x_0, y_0 и z_0 — концентрации бинарных растворов электролитов при искомом значении a.

Первое равенство было выведено выше, а второе можно найти в ранних работах автора [48], а также в конце данной статьи.

Нанося на график соответствующие величины X' и X'', полученные по обоим равенствам при различных значениях a, и соединяя их линиями

по одному из способов, показанных на рис. 1, мы получим в точках пересечения этих линий искомые значения X.

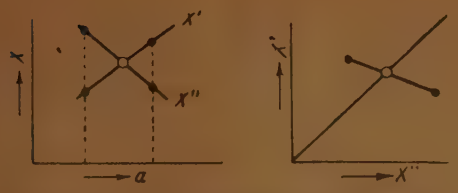


Рис. 1. Способы определения растворимости одной соли в растворах электролитов

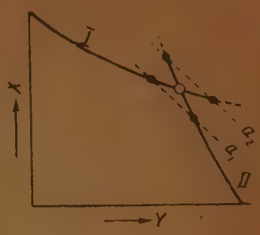


Рис. 2. Способ определения совместной растворимости двух солей

При установлении на диаграммах изолиний с постоянной суммой солей (Σ_0) последовательно подбираются при a=const такие трехкомпонентные растворы (x_1 и y_2, x_2 и z_2), насыщенные одним и тем же электролитом, которые по сумме солей лежат по обе стороны заданной концентрации ($x_1+y_1>\Sigma_0>x_2+z_2$).

Затем эти растворы берутся в таких отношениях, которые удовлетворяют Σ_0=const:

$$X = \alpha x_1 + (1-\alpha) x_2,\ Y = \alpha y_1 \text{ и } Z = (1-\alpha) z_2, \tag{7}$$

$$\Sigma_0 = X + Y + Z = \alpha x_1 + (1-\alpha) x_2 + \alpha y_1 + (1-\alpha) z_2, \tag{8}$$

отсюда

$$\alpha = \frac{\Sigma_0 - x_2 - z_2}{x_1 + y_1 - x_2 - z_2}. \tag{9}$$

Взаимная растворимость двух солей может быть определена при таком значении a, при котором удовлетворялись бы следующие четыре равенства, отвечающие искомым растворимостям обеих солей:

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{Y}{y_1} x_1 + \frac{Z}{z_2} x_2 + \frac{L}{l_3} x_3 + \cdots \qquad (5)\\ Y &= y_1\left(1 - \frac{Z}{z_2} - \frac{L}{l_3} - \cdots\right) \qquad (4)\end{aligned}\right\}\ \text{На линии насыщения соли I}$$

$$\left.\begin{aligned} X &= x'_1\left(1 - \frac{Z}{z'_2} - \frac{L}{l'_3} - \cdots\right) \qquad (4)\\ Y &= \frac{X}{x'_1} y'_1 + \frac{Z}{z'_2} y'_2 + \frac{L}{l'_3} y'_3 + \cdots \qquad (5)\end{aligned}\right\}\ \text{На линии насыщения соли II}$$

где X и Y — искомые растворимости солей I и II при заданных концентрациях Z, L,... других электролитов; x_1 и y_1, x_2 и z_2, x_3 и l_3,... — составы трехкомпонентных растворов, насыщенные солью I; y'_1 и x'_1, y'_2 и z'_2, y'_3 и l'_3 — такие же составы растворов, насыщенные солью II, при одном и том же значении a в обоих случаях.

Соединяя линиями точки X, Y, характеризующие составы насыщенных растворов отдельных солей при разных значениях a, так, как показано на рис. 2, мы получим на пересечении этих линий искомую взаимную растворимость обеих солей.

Аналогично решается вопрос в отношении одновременной растворимости трех солей в многокомпонентных системах.

Определение линий взаимных растворимостей и изолиний с постоянным содержанием суммы солей на полях насыщения одной соли можно также производить посредством одних графических построений, обычных для физико-химического анализа. В таких случаях на сторонах диаграмм Гиббса—Роозебума отмечаются точки состава растворов, насыщенных одной солью (обычно в области пересыщенных состояний других солей), при одинаковых активностях воды. Точки, отвечающие взаимным растворимостям, находятся на пересечениях прямых линий, соединяющих отмеченные точки состава соответствующих солей на сторонах диаграммы. Иллюстрацией к сказанному может служить рис. 3, схематически представляющий четырехкомпонентную систему в изображении Гиббса—Роозебума.

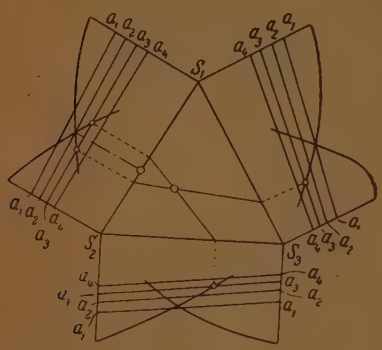


Рис. 3. Графические построения при определении точек взаимной растворимости двух солей S_1 и S_2

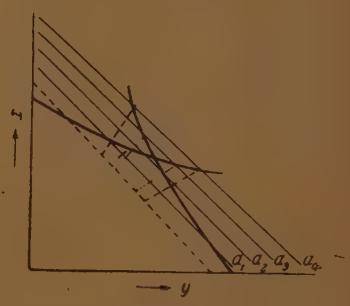


Рис. 4. Графический способ перехода от весовых % к r на 100 г солей для растворов с a = const

В целях избежания пересчета состава с весовых процентов на граммы в 100 г сухого остатка, требующиеся для построения треугольной диаграммы, можно рекомендовать следующий простой графический прием.

Как показано на рис. 4, точки составов растворов двух электролитов при постоянной активности воды a проектируются на пунктирную линию — гипотенузу такого же размера, какой имеют стороны треугольной диаграммы Гиббса—Роозебума. Если последние имеют размер в 20 см, то при такой длине гипотенузы катеты равнобедренного треугольника будут отвечать $\frac{20}{\sqrt{2}} = 14{,}14$ см. Затем полученные таким путем точки с трех отдельных гипотенуз переносятся на стороны треугольной диаграммы. Соответственные точки при a=const на треугольной диаграмме соединяются прямыми линиями. Пересечения этих прямых — изопьет для каждой пары солей и дают ряд точек составов, отвечающих взаимным растворимостям (см. рис. 3).

Вода на линиях взаимной растворимости электролитов в последнем случае может быть найдена из соотношений отрезков, из которых составляются отдельные линии при a=const, проходящие через точки пересечения. По этим отрезкам l_1 и l_2 и составам растворов, лежащим на сторонах треугольника: 1) x_1% соли I и y_1% соли II и 2) x_2% соли I и z_2% соли III в растворе, находим состав жидкой фазы в точке пересечения двух изопьет из следующих равенств:

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{l_1x_1 + l_2x_2}{l_1 + l_2}, \\ Y &= \frac{l_1y_1}{l_1 + l_2} \text{ и } Z = \frac{z_2l_2}{l_1 + l_2} \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Определение состава жидкой фазы можно производить, в зависимости от числа твердых фаз, по одной, двум, а иногда и трем перекрещивающимся линиям. В последних двух случаях ответы должны быть тождественны, так как при сливании различных трехкомпонентных растворов с a=const в конечном растворе соотношение между солями и активность a по условию остаются постоянными, следовательно, и содержание воды будет постоянно. Наблюдающиеся в действительности различия зависят от неточностей графических построений и расчетов.

В заключение вкратце охарактеризуем наш метод расчета активностей воды растворов нескольких электролитов, основанный на практической неизменяемости активностей воды при смешении изопьестических растворов электролитов, не образующих в растворе комплексных соединений. Положим, что растворы с одинаковыми активностями воды, имеющие концентрации отдельных солей (в весовых процентах или в граммах на литр) x_0, y_0, z_0,..., смешиваются в количествах (в граммах или литрах раствора) M_1, M_2, M_3,... В этом случае

$$x = \frac{M_1}{M}x_0 \quad y = \frac{M_2}{M}y_0, \quad z = \frac{M_3}{M}z_0, \text{ и т. д.},$$

где $M = M_1 + M_2 + M_3 +; \ldots$ $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$,... — концентрации солей в смешанном растворе. Отсюда находим

$$\frac{x}{x_0} + \frac{y}{y_0} + \frac{z}{z_0} + \ldots = 1. \quad (6)$$

При установлении величин активности воды растворов состава x, y, z, ... отыскиваются такие концентрации x_0, y_0, z_0 ... бинарных растворов с одинаковыми активностями воды, которые бы удовлетворяли последнему уравнению.

Принимая предположительное a', но сравнительно близкое к искомому a, с помощью графиков или таблиц, показывающих связь между концентрациями и активностью воды бинарных растворов, находим соответствующие ей концентрации x_0', y_0', z_0'... В этом случае имеем:

$$\frac{x}{x_0'} + \frac{y}{y_0'} + \frac{z}{z_0'} + \ldots = B. \quad (10)$$

Искомые концентрации растворов отдельных солей с одинаковыми активностями воды определяются уравнениями:

$$x_0 = Bx_0', \quad y_0 = By_0', \quad z_0 = Bz_0'. \quad (11)$$

С помощью найденных x_0, y_0, z_0,... (иногда с повторной операцией расчета) и определяются a растворов нескольких электролитов, так как $a_{\text{смеси}} = a_{x_0} = a_{y_0} = a_{z_0} = \ldots$

Положим, что нам надо рассчитать a раствора, содержащего при 25° С 20,42% NaCl и 11,14% KCl (раствор насыщен обеими солями).

Имеем:

$$\frac{20,42}{x_0} + \frac{11,14}{y_0} = 1.$$

Примем $a' = 0,73$. В этом случае:

$$\frac{20,42}{27,8} + \frac{11,14}{37,8} = 1,0292.$$

отсюда: $x_0 = 1{,}0292 \cdot 27{,}8 = 28{,}61\%$ NaCl и $a = 0{,}716$,

$y_0 = 1{,}0292 \cdot 37{,}8 = 38{,}71\%$ KCl и $a = 0{,}720$.

$$\text{Искомое } a = \frac{3}{4} 0{,}716 + \frac{1}{4} 0{,}720 = 0{,}717.$$

По экспериментальным данным Вант-Гоффа [50], $a = \frac{16{,}844}{23{,}52} = 0{,}716$; по данным Леопольда и Джонстона [51], $a = \frac{16{,}98}{23{,}76} = 0{,}715$.

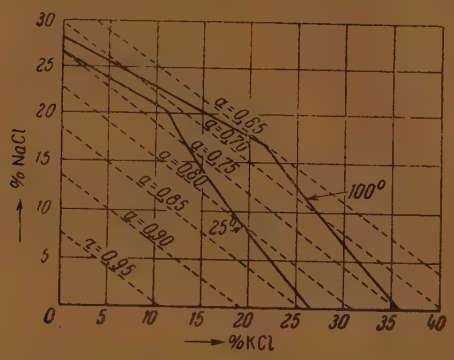


Рис. 5. Графическое определение активности воды a насыщенных растворов системы NaCl—KCl — H_2O

Активности воды трехкомпонентных растворов удобно находить графически. Для этого, например в прямоугольной системе координат, на ординатах отдельных солей отмечаются точки с одинаковыми активностями воды, через которые проводятся прямые линии. Это будут изолинии (изопьеты) с a=const, которые в точках пересечения с кривыми растворимости отдельных электролитов покажут растворы из двух электролитов, насыщенные одним из них, с данной активностью воды (рис. 5).

При отсутствии данных по активностям воды растворов отдельных электролитов можно произвести замену изопьестических растворов (с постоянной активностью воды) на изогидричные (с постоянным числом молей воды на 100 г-экв. электролитов). В последнем случае, при выражении составов в грамм-эквивалентах на 100 г-экв. солей, изогидры пройдут на водных проекциях (рис. 5) параллельно сторонам внутреннего треугольника. В остальном построения остаются такими же, какими они были описаны выше. Этот прием, конечно, менее надежный, чем описанный выше. Однако его проверка на примерах взаимных растворимостей NaCl и KCl в системах KaCl—KCl—$CaCl_2$—H_2O и NaCl—KCl—$MgCl_2$—H_2O дала положительные результаты.

Выводы

Предложен новый метод расчета растворимостей электролитов в системах с числом компонентов более трех с помощью растворимостей электролитов в трехкомпонентных системах при одинаковых активностях воды этих растворов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии
Ленинград

Поступила
29.IX.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Rothmund. Z. f. Elektrochemie. **7**, 675—77, 1900—1901; Z. phys. Chem., **40**, 611—628, 1902; **69**, 523—546, 1909.
2. В. К. Першке, ЖРФ-ХО, ч. хим., **61**, 3, 441—444, 1929.
3. В. А. Гольцшмидт, ЖРФ-ХО, ч. хим., **62**, I, 171—175, 1930.
4. Le Chatelier. Recherches expérimentales et théoriques des équilibres chimiques, p. 138 и 177, 1888; Comptes Rendus, **100**, 50—52, 1885 и 118, 638—641, 1894.
5. B. Roozeboom. Z. phys. Chem., **4**, 31—65, 1889.
6. П. Ф. Шредер, Горный журнал, **4**, 272—327, 1890; Z. phys. Chem., **11**, 449—465, 1893.
7. Van Deventer u. van de Stadt, Z. phys. Chem., 9, 43—56, 1892.
8. Mortimer. J. Am. Chem. Soc., **44**, 1416—1429, 1922; **45**, 633—641, 1923.
9. Linard, Bull. Soc. Chim. Belg., **34**, 363, 1925.
10. В. П. Шишкин, Изв. ИФХА, 401, 195, 1928; Изв. Ленингр. политехн. ин-та, **33**, 131—172, 1931; Изв. АН СССР, сер. хим., **4**, 793—814, 1938.
11. В. М. Кравченко, Журн. физ. хим., 10, 1523—1530, 1939; 5, 652—58, 1941.
12. П. И. Степанов, Успехи химии, **5**, 7—8, 972—986, 1936; Изв. АН СССР, сер. хим., **2**, 293—305, 1938.
13. В. Я. Аносов. Введение в физико-химич. анализ, 4-е изд., 269—286, 1940.
14. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, 1936 г., перевод. на русский в 1938 г.
15. М. В. Мальцев, Труды МИЦМЗ, т. 8, 1940.
16. Van Laar. Шесть лекций о термодинамическом потенциале (прочитанные в 1904—1906 гг.), ОНТИ, 1938; Z. phys. Chem., **63**, 216—253, 1908.
17. Е. И. Ахумов, Журн. общ. хим., **9**, 13, 1207—36, 1939.
18. Е. И. Ахумов, Журн. общ. хим., **5**, 1, 131—142, 1935; **6**, 5, 691—696, 1936.
19. Е. Познер, Жур. общ. хим., **6**, 8, 1101—1107, 1936.
20. Е. Познер, Журн. физ. хим., **21**, 3, 377—388, 1947; **21**, 7, 863—878, 1947.
21. A. T. Williamson, Transact. Farad. Soc., **40**, part 10, 421—36, 1944.
22. Е. Познер, Журн. физ. хим., **20**, 2, 213—220, 1946.
23. Я. С. Казарновский, Журн. физ. хим., **10**, 1, 25—31, 1937.
24. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, 1941. Журн. физ. хим., **22**, 2, 243-154, 1948.
25. И. М. Сеченов, Z. phys. Chem., **4**, 117—126, 1889.
26. Kendall a. Andrews, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 6—7, 1545—1560, 1921.
27. А. Ф. Капустинский и Б. И. Анваер, ДАН СССР, **30**, 7, 619—623, 1941.
28. Rendall a. Failey, Chem. Rev., **4**, 271, 1927.
29. T. J. Morrison, Transact. Farad. Soc., **40**, part 2, 43—48, 1944.
30. V. Rothmund, Z. phys. Chem., **33**, 401—414, 1900.
31. J. Holluta u. S. Mautner, Z. phys. Chem., **127**, 455—475, 1927.
32. H. Jahn, Z. phys. Chem., **41**, 257—301, 1902.
33. G. Äkerlöf a. H. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **56**, 593—601, 1934.
34. G. Äkerlof, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1439—43, 1934.
35. Äkerlöf a. Turck, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1875—78, 1934.
36. Äkerlöf, J. Phys. Chem., **41**, 8, 1053—76, 1937.
37. W. Nernst, Z. phys. Chem., **38**, 487—500, 1901.
38. E. Kordes, Z. phys. Chem., **A**, **162**, 103—127, 1932.
39. V. Gordon, Z. phys. Chem., **18**, 1—16, 1895.
40. T. S. Wheeler, J. Soc. Chem. industry, Transact., **46**, 14, 420—422, 1927.
41. S. Engel, Comptes Rendus, **102**, 619, 1886.
42. H. A. Wilson, Ber. Berl. Akad., S. 954, 1899.
43. A. Markham a. K. Kobe, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2, 449—454, 1941.
44. W. D. Bancroft, J. phys. Chem., 1, 46, 35—50, 1896.
45. I. Masson, J. Chem. Soc., Transact., **99**, 1132—1139, 1911.
46. L. Schönaich, Wiener Anzeiger, S. 236, 1879.
47. Т. А. Попова, Журн. физ. хим., **4**, 1, 52—56, 1935; 8, 1, 85—87, 1936.
48. А. Б. Здановский, Труды соляной лаборатории АН, 6, 1936; Бюлл. И-та галургии, 4, 1—21, 1938.
49. А. Б. Здановский, Бюлл. Ин-та галургии, 2, 35—46, 1939.
50. Вант-Гофф, Исследование условий образования океанических соляных отложений, стр. 129—131, русский перевод 1936 г.
51. Leopold a. Jonston, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 1974, 1927.

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. II

А. Б. Здановский

В предыдущей статье автора [9] были описаны теоретические основы и принцип нового метода расчета растворимостей.

Ниже приводятся примеры расчета и графического построения растворимостей солей в четырехкомпонентных системах с общим ионом.

$$NaCl - KCl - NH_4Cl - H_2O$$

Растворимость солей в данной системе при $t=15°$ С изучалась Ахумовым и Головковым [6].

При установлении исходных растворимостей солей в трехкомпонентных системах при 15° С строились графики по образцу рис. 1. При этом были использованы следующие формулы автора, удовлетворяющие опытным данным в пределах возможных ошибок эксперимента:

$$\lg X_{NaCl} = \lg 26{,}39 - 0{,}0362\,(1-a)\cdot Y_{KCl}$$
$$\lg X_{NaCl} = \lg 26{,}39 - 0{,}0405\,(1-a)\cdot Y_{NH_4Cl}$$
$$\lg X_{KCl} = \lg 24{,}75 - 0{,}0294\,(1{,}380-a)\cdot Y_{NaCl}$$
$$\lg X_{KCl} = \lg 24{,}75 - 0{,}0294\,(1{,}380-a)\cdot Y_{NH_4Cl}$$
$$\lg X_{NH_4Cl} = \lg 26{,}05 - 0{,}01073\cdot Y_{KCl},$$

где X — растворимость солей, Y — концентрация (в весовых процентах) второго электролита в растворе и a — активность воды раствора двух электролитов.

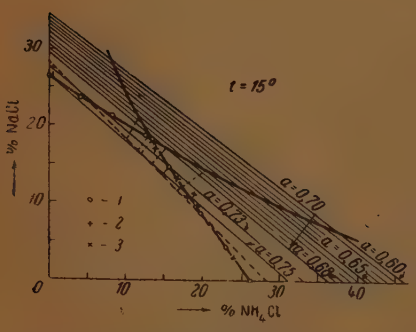


Рис. 1. Определение составов насыщенных растворов NaCl и NH_4Cl с одинаковой активностью воды a при 15 °С. *1* — Федотьев ([2], стр. 641), *2* — М. Монваль ([2], стр. 1040) *3* — Ахумов и Головков

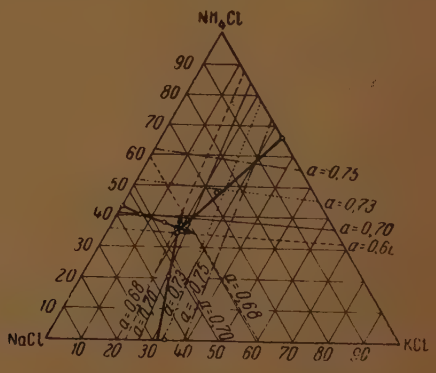


Рис. 2. Растворимость в системе NaCl — KCl — NH_4Cl при 15°С

График растворимости NH_4Cl в растворах NaCl (рис. 1) был получен непосредственно из экспериментальных данных.

На рис. 2 показана полная диаграмма взаимных растворимостей NaCl, KCl и NH_4Cl при 15° С, графически построенная по изотермам растворимости соответствующих трехкомпонентных систем.

Состав жидкой фазы, насыщенной тремя солями при $a=0{,}687$, содержит, согласно нашим построениям, примерно 15,2% NaCl, 7,3% KCl и 12,7% NH_4Cl ($\Sigma=35{,}2\%$). По экспериментальным данным Ахумова и Головкова [6], отмеченным на рис. 2 белыми точками, состав того же раствора: 15,56% NaCl, 6,87 KCl и 12,15% NH_4Cl ($\Sigma=34{,}58\%$).

В целом рассчитанные изотермы системы $NaCl—KCl—NH_4Cl—H_2O$ при 15° С находятся в удовлетворительном соотношении с опытными данными названных авторов. Несоответствие для отдельных точек могут быть объяснены отклонением наблюдавшихся в опыте равновесий от истинных равновесных состояний. Это относится прежде всего к взаимной растворимости NaCl и KCl в воде, которая по формуле автора рассчитывается в полном соответствии с большинством опытных данных на широком интервале температур, и только от данных Ахумова и Головкова заметно отличается.

Описанный графический метод удобен при построениях изотерм растворимости электролитов в четырехкомпонентных системах. При более строгих расчетах можно рекомендовать другой прием, иллюстрированный на следующих двух системах.

$$NaCl - KCl - HCl - H_2O$$

Взаимная растворимость NaCl и KCl в растворах HCl при 25° С изучалась Хиксом ([1], стр. 56).

При установлении линии совместной растворимости NaCl и KCl в данной системе при $t=25°$ С были использованы следующие зависимости:

$$\lg X_{NaCl} = 1{,}42292 - 0{,}0354\,(1-a)\cdot Y_{KCl}$$
$$\lg X_{NaCl} = 1{,}42292 - 0{,}1070\,(1-a)\cdot Y_{HCl}$$
$$\lg X_{KCl} = 1{,}42357 - 0{,}0283\,(1{,}358-a)\cdot Y_{NaCl}$$
$$\lg X_{KCl} = 1{,}42357 - 0{,}0402\,(1{,}654-a)\cdot Y_{HCl}.$$

Расчет взаимных растворимостей солей производился по заданным концентрациям HCl. Остановимся на одном примере.

Содержание HCl в растворе задано равным 8.61%. При указанном содержании HCl растворимость NaCl в отсутствие KCl равна 14%, а растворимость KCl в отсутствие NaCl — 13%. Задаваясь величиной $a=0{,}66$ (что примерно соответствует экспериментальному составу), по графикам растворимости $X—Y$ в зависимости от активности воды a находим такие составы растворов:

9,35% NaCl и 12,45% HCl } с твердой фазой
12,7% NaCl и 26,3% KCl } NaCl.

6,75% KCl и 14,85% HCl } с твердой фазой
7,95% KCl и 26,0% NaCl } KCl.

Далее, каждую пару таких растворов, насыщенных одной из указанных солей, смешиваем в таких соотношениях, чтобы в смесях получилось заданное содержание HCl. В результате получаем один состав, лежащий на линии насыщения NaCl:

$$NaCl_1 = 9{,}35\cdot\frac{8{,}61}{12{,}45} + 12{,}7\cdot\frac{12{,}45-8{,}61}{12{,}45} = 10{,}33,$$

$$KCl_1 = 26{,}3\cdot\frac{12{,}45-8{,}61}{12{,}45} = 8{,}11,$$

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные растворимости NaCl и KCl в системе NaCl — KCl — HCl — H_2O при 25°C

№	Эксперимент: состав в % (источник)	Исходные данные для расчета взаимных растворимостей NaCl и KCl						Искомый состав в вес. %	Отклонения в вес. % вычисленных составов по методу	
		a	Твердая фаза	Состав в вес. %			Составы на линиях насыщения		Здановского	Окерлёфа
				NaCl	KCl	HCl				
1а	NaCl — 20,42	0,717	NaCl	20,5	11,0	—	—	NaCl — 20,4	—0,02	—0,47
	KCl — 11,14	»	KCl	20,35	11,1	—	—	KCl — 11,1	—0,04	—0,24
	(ГИПХ, 4 стр. 57)									
1в	NaCl — 19,95	0,716	NaCl	20,35	11,3	—	—	NaCl — 20,4	+0,45	0
	KCl — 10,90	»	KCl	20,4	11,1	—	—	KCl — 11,1	+0,20	0
	(Прехт и Виджен [1], стр. 56)									
2		—	NaCl	14,0	—	8,61				
	NaCl — 10,65	—	KCl	—	13,0	8,61				
	KCl — 7,58	0,66	NaCl	9,35	—	12,45	$NaCl_I$ = 10,38	NaCl — 10,7	+0,05	+0,18
	HCl — 8,61	»	»	12,7	26,3	—	KCl_I = 8,11	KCl — 7,4	—0,18	—0,26
	(ХИКС, [1], стр. 56)	»	KCl	—	6,75	14,85	$NaCl_{II}$ = 10,98	HCl — 8,61		
		»	»	26,0	7.95	—	KCl_{II} = 7,25			
		—	NaCl	4,8	—	17,16	—			
3	NaCl — 3,56	—	KCl	—	5,1	17,16	—			
	KCl — 3,80	0,57	NaCl	5,7	44,5	—	$NaCl_I$ = 3,87	NaCl — 3,8	+0,24	+0,81
	HCl — 17,16	»	»	3,7	—	18,75	KCl_I = 3,78	KCl — 3,9	+0,10	+0,10
	(ХИКС, [1], стр. 56)	»	KCl	32,7	4.8	—	$NaCl_{II}$ = 3,63	HCl — 17,16		
		»	»	—	3,85	19,3	KCl_{II} = 3,95			
4		—	NaCl	2,5	—	20,65	—			
		—	KCl	—	3,1	20,65	—			
	NaCl — 2,03	0,51	NaCl	3	54	—	$NaCl_I$ = 1,91	NaCl — 2,0	—0,03	+0,45
	KCl — 2,86	»	»	1,85	—	21,9	KCl_I = 3,08	KCl — 2,65	—0,21	—0,36
	HCl — 20,65	»	KCl	36,1	3,45	—	$NaCl_{II}$ = 2,14	HCl — 20,65		
	(ХИКС, [1], стр. 56)	»		—	2,55	21,95				
5	NaCl — 0,18	—	»	0,2	—	32,78	KCl_{II} = 2,60	KaCl — 0,19	+0,01	—
	KCl — 1,27	—	NaCl	—	1,3	32,78	—	HCl — 1,24	—0,03	—
	HCl — 32,78		KCl				—	NCl — 32,78		
	(ХИКС, [1], стр. 56)									

Примечание: Растворимость KCl (1,3%) в присутствии 32,78% HCl в № 5 принята по экспериментальным данным. Остальные растворимости рассчитывались по формулам автора в полном согласии с опытными данными.

а другой — на линии насыщения KCl:

$$NaCl_{ii} = 26{,}0 \cdot \frac{14{,}85 - 8{,}61}{14{,}85} = 10{,}93,$$

$$KCl_{ii} = 6{,}75 \cdot \frac{8{,}61}{14{,}85} + 7{,}95 \cdot \frac{14{,}85 - 8{,}61}{14{,}85} = 7{,}25.$$

Соединяя полученные точки отдельно по NaCl и соответственно KCl, как показано на рис. 5, получаем в точке пересечения этих линий искомый состав: 10,7% NaCl, 7,4% KCl при 8,61% HCl. Результаты таких расчетов представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Отклонения вычисленных от опытных значений взаимных растворимостей NaCl и KCl при различном содержании HCl находятся в пределах возможных ошибок опыта. В аналогичных расчетах, произведенных по методу Акерлёфа [5], отклонения больше.

$$NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$$

Изотермы взаимной растворимости NaCl и KCl при 25° и 100° С определялись с помощью ранее приведенных уравнений для трехкомпонентных систем.

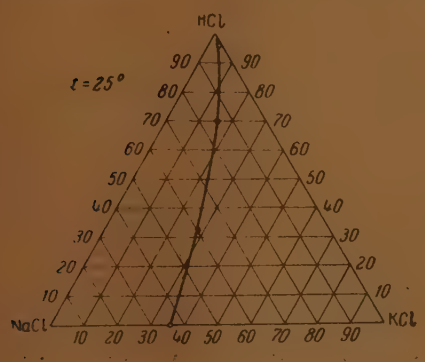


Рис. 3. Взаимная растворимость NaCl и KCl в растворах HCl. Условные обозначения: ○—данные Хикса, —вычисленные значения.

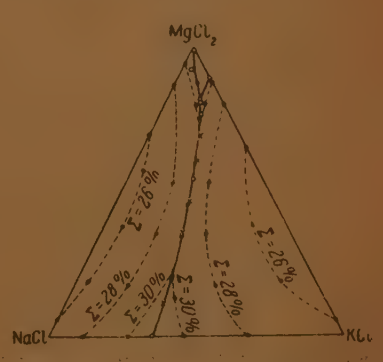


Рис. 4. Взаимная растворимость и изоконцентраты в системе NaCl — — KCl — $MgCl_2$ — H_2O при t = 25° С Обозначения: ○ данные ГИПХ'а, × — интерполированные данные Файта и Пжибиллы

На рис. 4 представлена взаимная растворимость в системе NaCl—KCl—$MgCl_2$—H_2O при 25°С с изолиниями постоянной суммы солей. Кружками обозначены экспериментальные данные ГИПХ'а ([4], стр. 64), крестиками — интерполированные на 25° С данные Файта и Пжибиллы ([3], стр. 85—88). Сплошные линии (взаимная растворимость двух солей) и пунктирные (растворимость одной соли для Σ солей=const) получены расчетом. Взаимная растворимость NaCl и KCl, найденная нами, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В табл. 2 приведены четыре раствора, содержащие одновременно три соли и насыщенные либо NaCl (№ 1—2), либо KCl (3—4) при 25° С. Составы конечных растворов по хлору, рассчитанные по методу автора и экспериментально найденные Л. Л. Эзрохи, хорошо согласуются между собой.

Рассчитанные взаимные растворимости NaCl и KCl в растворах, содержащие переменные количества $MgCl_2$ при 100° С, представлены в прямоугольной системе координат на рис. 5 и в табл. 3.

Таблица 2

Растворимости отдельных солей в системе $NaCl — KCl — MgCl_2 — H_2O$ при 25 °С

№	Исходный состав в вес. %			Раствор. соль	Конечный состав в вес. % по расчету				% Cl по анализу	Δ Cl
	NaCl	KCl	$MgCl_2$		NaCl	KCl	$MgCl_2$	Cl		
1	6,00	6,00	8,00	NaCl	15,96	5,36	7,15	17,55	17,56	—0,01
2	8,00	8,00	4,00	»	19,30	6,725	3,36	17,41	17,42	—0,01
3	6,00	6,00	8,00	KCl	5,47	14,31	7,29	15,56	15,46	+0,10
4	8,00	8,00	4,00	»	7,25	16,59	3,63	14,99	15,02	—0,03

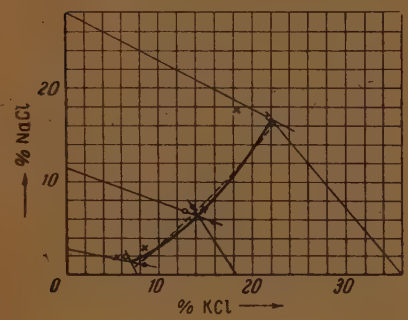


Рис. 5. Взаимная растворимость NaCl и KCl в растворах $MgCl_2$ при $t = 100°$ С. ○, × — опытные данные ГИПХ'а при 100° и 70°; — — — экстраполированные на 100° С данные Файта и Пжибиллы.

При сравнении рассчитанной изотермы взаимной растворимости NaCl и KCl с данными ГИПХ'а [4] для 100°С наблюдались отклонения по обеим солям: за счет уменьшения NaCl (ΔNaCl в 0,3—0,6%) соответственно увеличивался KCl. Такие отклонения можно приписать неточности аналитического определения натрия по разности, так как аналогичные немецкие данные находятся в хорошем соответствии с нашими данными. К этому еще можно добавить, что некоторые составы ГИПХ'а при 70° С ложатся правее их экспериментальной линии при 100°. Последний факт говорит также в пользу вычисленной при 100° С кривой взаимной растворимости.

$$NaCl — KCl — CaCl_2 — H_2O$$

По этой четырехкомпонентной системе имеются опытные данные Лукьяновой и Шойхет [8] и коллектива сотрудников б. Соляной лаборатории АН [7].

При построении изотерм взаимных растворимостей NaCl и KCl на диаграмме Гиббса—Роозебума в качестве исходных материалов послужили: 1) по системе $NaCl—CaCl_2—H_2O$ данные Камерона, Белла и Робинзона ([1], стр. 53), Миллса и Веллса ([2], стр. 642) при 25° и Лукьяновой и Шойхет [8] при 100° С; 2) по системе $KCl—CaCl_2—H_2O$ данные Ли и Эджертона ([2], стр. 1140) при 25° С и Лукьяновой и Шойхет [8] при 100° С; 3) по системе $NaCl—KCl—H_2O$ растворимости обеих солей рассчитывались с помощью приведенных ранее уравнений.

На рис. 6 представлены результаты графических построений по определению линий взаимных растворимостей NaCl и KCl в растворах $CaCl_2$ при 25° и 100° С.

Опытные данные по изотерме в 25° хорошо согласуются с теоретической кривой, чего, однако, нельзя сказать про изотерму в 100° С. В по-

Таблица 3

Экспериментальные и вычисленные растворимости NaCl и KCl в системе $NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ при 100° С

№	Эксперимент. состав, в % (источник)	Исходные данные для расчета взаимных растворимостей						Искомый состав, в вес. %	Отклонения от опытных растворимостей, в вес. %
		a	Твердая фаза	Состав, в вес. %			Составы на линиях насыщения		
				NaCl	KCl	$MgCl_2$			
		—	NaCl	28,12	—	—		NaCl — 16,50	Δ NaCl = — 0,35
1	NaCl — 16,85	—	KCl	—	36.03	—		KCl — 22,30	Δ KCl = + 0,56
	KCl — 21,74	0,647	NaCl	16,85	21,74	—			
	(ГИПХ, 4, стр. 64)	»	KCl	16,28	22,47	—			
		—	NaCl	(11,5)	—	16.48			
	NaCl — 7,01		KCl	—	18.3	16.48		NaCl — 6.45	Δ NaCl = — 0,56
2	KCl — 12.85	0,56	NaCl	8,57	40.45		$NaCl_I$ — 5,77	KCl — 14.05	Δ KCl = + 1,20
	$MgCl_2$ — 16,48	»	NaCl	3,98	—	26,99	KCl_I — 15,75	$MgCl_2$ — 16.48	
		»	KCl	26,20	14.85	—	$NaCl_{II}$ — 7,28		
	(ГИПХ)	»	KCl	—	13.06	22,82	KCl_{II} — 13,55		
	NaCl — 2,00	—	NaCl	2,7	—	30,11	—	NaCl — 1,42	Δ NaCl = — 0,58
	KCl — 6,40	—	KCl	—	7,6	30,11		KCl — 6,95	Δ KCl = + 0,55
3	$MgCl_2$ — 30.11	0.41	NaCl	2,43	62,11	—	$NaCl_I$ — 1,16	$MgCl_2$ — 30,11	
		»	NaCl	0,96	—	34,79	KCl_I — 8.36		
	(ГИПХ)	»	KCl	37.40	7.49	—	$NaCl_{II}$ — 2,36		
		»	KCl	—	6,41	32.14	KCl_{II} — 6,47		

следнем случае около 60—70% $CaCl_2$ наблюдается повышенный изгиб в теоретической кривой, построенной по трехкомпонентным системам, экспериментально изученным Лукьяновой и Шойхет [8].

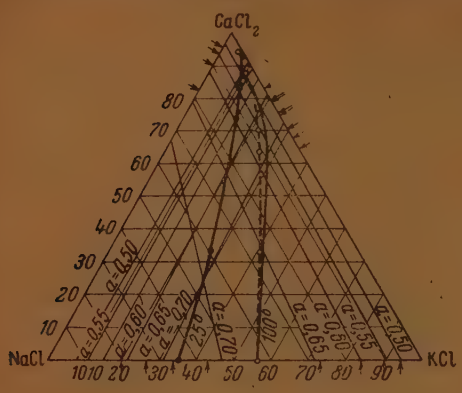


Рис. 6. Взаимная растворимость NaCl и KCl в растворах $CaCl_2$ — изопьеты при 25°C: → отвечают $a=0,45$, $a=0,50$, $a=0,55$ и $a=0,60$ по данным [8] при 100°C; → то же по данным автора

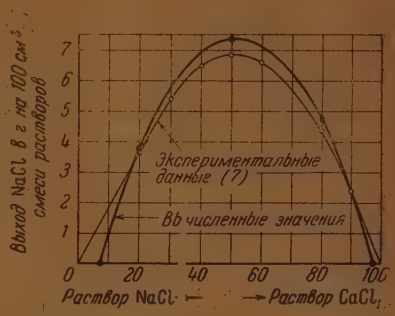


Рис. 7. Выход NaCl при смешении технических растворов NaCl и $CaCl_2$ при $t=25°$ C

Следует отметить, что приведенные у названных авторов экспериментальные данные для системы $KCl—CaCl_2—H_2O$ при 100° C весьма малочисленны и ненадежны, так как они располагаются на политермической диаграмме вне всякой связи с остальными изотермами (при $t° < 100°$ C). Частичная экспериментальная проверка названной системы, произведенная автором, дала иные результаты. На рис. 6 пунктиром показано положение линии совместной растворимости NaCl и KCl в четырехкомпонентной системе при 100° C при использовании новых экспериментальных данных автора. В последнем случае наблюдается полное согласие с экспериментальными данными для четырехкомпонентной системы.

Наш метод расчета растворимостей позволяет также предугадывать выходы соли при их высаливании после смешения растворов, содержащих различные соли.

В качестве примера такого расчета на рис. 7 показан выход поваренной соли при смешении в различных объемных отношениях технических растворов, содержащих: 1) 0,30% NaCl, 2,84% KCl, 1,11% $KClO_3$ и 40, 07% $CaCl_2$ ($d=1,41$); 2) 25,20% NaCl, 0,18% KCl и 0,35% $CaSo_4$ ($d=1,193$). В расчетах $KClO_3$ и $CaSO_4$ (с отличными от NaCl ионами) исключались из рассмотрения.

При сопоставлении вычисленной кривой выходов NaCl с соответствующими экспериментальными данными сотрудников б. Соляной лаборатории АН СССР [7] по фиг. 7 видно, что вычисленные значения в средней части диаграммы лежат выше экспериментальных, а при крайних значениях — ниже.

Положительные отклонения в 0,4—0,5 г можно объяснить прежде всего повышенной растворимостью NaCl в присутствии $KClO_3$ в силу обменной реакции $NaCl+KClO_3=NaClO_3+KCl$. На результатах расчетов могли сказаться также неточности химического анализа исходных растворов. Расхождения же при крайних объемных отношениях смешиваемых растворов следует отнести за счет необоснованной экстраполяции кривой экспериментальных выходов NaCl до точек с объемным содержанием раствора $CaCl_2$ в 0 и 100 см³.

При решении различных технических задач подобные приближенные расчеты могут быть весьма полезны и достаточны.

$$NaCl - Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$$

В предыдущих четырехкомпонентных системах электролиты имели общий анион [Cl^-]. Данная система представлена солями с общим катионом ([Na^+]. Изучалась она С. З. Макаровым ([1], стр. 231) при 0, 15 и 25° С. Для теоретических построений изотерм растворимости были приняты только первые две температуры, так как при более высоких температурах образуется беркеит — твердая фаза переменного состава. Поле последнего не определимо с помощью одних изотерм трехкомпонентных систем. Поэтому беркеит мы исключили из рассмотрения.

В качестве исходных данных для теоретических построений изотерм взаимной растворимости в основном послужили: 1) по системе $NaCl—Na_2SO_4—H_2O$ данные Шрейнемакерса и Баата ([2], стр. 669)

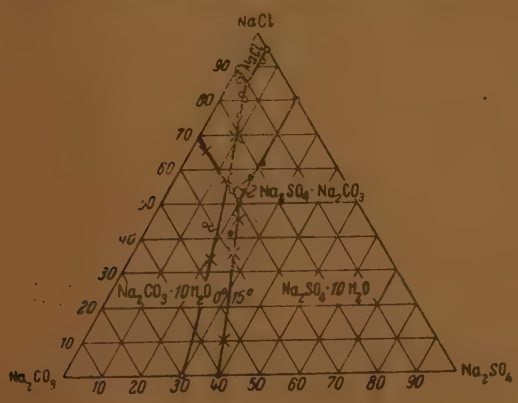


Рис. 8. Растворимость в системе $NaCl - Na_2Co_3 - Na_2SO - H_2O$ при 0° и 15° С

при 15°, СТЭ ([1], стр. 26) и Пеллинга ([2], стр. 1423) при 0° С; 2) по системе $NaCl—Na_2CO_3—H_2O$ — данные Фрита ([1], стр. 41) при 0° и 15° С и 3) по системе $Na_2SO_4—Na_2CO_3—H_2O$ данные Каспари ([2], стр. 1417) при 15°, Макарова и Вакселберга ([1], стр. 232—3) при 0° С и вспомогательные данные Курнакова и Мазель ([1], стр. 222) при 25° С.

Результаты графических построений представлены на рис. 8. Согласие между экспериментальными и теоретическими значениями следует признать хорошим. Единственное существенное несоответствие между ними наблюдается только для линии совместной кристаллизации NaCl и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ вплоть до эвтонической точки при $t = 0$ °С. Следует, однако, отметить, что положение нашей построенной линии строго закреплено постоянством отношения на сторонах треугольника Na_2CO_3 к Na_2SO_4 и особенно Na_2CO_3 к NaCl для широкого интервала активностей воды растворов, насыщенных содой. Кроме того, построенная линия при 0° закономерно расположена относительно построенной и экспериментальной линии при 15 °С, а также подтверждается общим характером линий совместной кристаллизации NaCl и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в следующей системе на рис. 9.

$$NaCl - Na_2CO_3 - NaOH - H_2O$$

Названная система была изучена Фритом ([1], стр. 41—42). В качестве исходных трехкомпонентных систем для построения линий совместной кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ с $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и NaCl в четырехком-

понентной системе послужили опытные данные того же автора ([1], стр. 41, 55 и 122). Результаты представлены на рис. 9.

Согласие между построенными и экспериментальными данными при 0° и 25 °С можно считать достаточно удовлетворительным, при 15° — малоудовлетворительным. В пользу большей достоверности построенных линий говорит незакономерный характер отклонений опытных данных по обе стороны теоретических линий.

Кроме того, как и в предыдущей системе, положение точек на линии совместной кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и NaCl не может заметно измениться при изменении активности воды растворов. Прямолинейные участки изотерм с $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ определяются составами растворов с постоянной активностью воды, характеризующей упругость разложения $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Поэтому опытные данные (Фрита, не согласные с нашими данными, повидимому, не отвечают истинным равновесным состояниям.

$KCl - KNO_3 - KOH - H_2O$

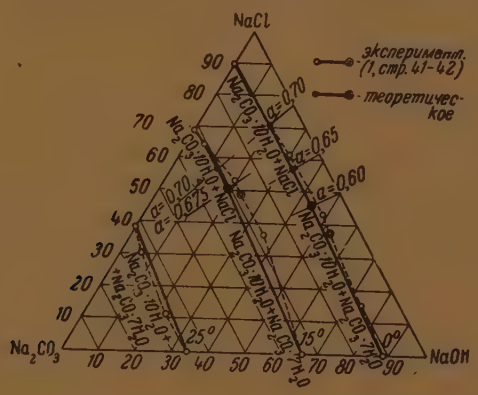


Рис. 9. Линии совместной растворимости $Na_2Co_3 \cdot 10H_2O$ с $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и NaCl

Взаимная растворимость KCl и KNO_3 в растворах KOH при 25° изучалась В. И. Николаевым и Н. С. Домбровской ([1], стр. 218) при 25° С. Данные по системам: KCl — KNO_3—H_2O находим у тех же авторов ([1], стр. 218), по KNO_3—KOH—H_2O — у В. И. Николаева ([1], стр. 219) и по KCl—KOH—H_2O у Н. С. Курнакова и В. А. Муромцева ([1], стр. 210). Результаты графических построений представлены на рис. 10. Они находятся в удовлеворительном согласии с опытными данными.

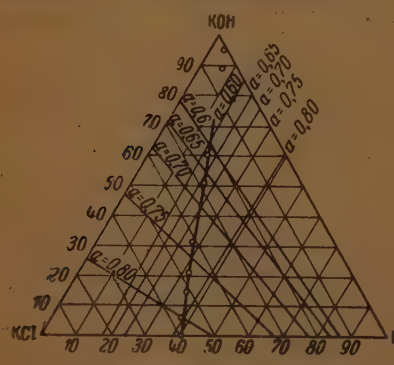


Рис. 10. Взаимная растворимость KCl и KNO_3 в растворах KOH при 25° С.

Применение нового метода к определению растворимостей солей в растворах других электролитов с разными ионами (взаимные пары) принципиально возможно только при учете влияния закона действующих масс на соотношение электролитов в растворе. Этот вопрос еще нуждается в дополнительном углубленном изучении.

Применительно к многокомпонентным системам с общим ионом предлагаемый метод в настоящее время может быть использован при построении изотермических и политермических диаграмм растворимостей, а также при изучении выходов солей и изменения химического состава растворов в процессах: 1) охлаждения и вымораживания рассолов, 2) изотермического испарения и 3) высаливания солей.

Новый метод расчета растворимостей солей в многокомпонентных системах позволяет обобщать имеющийся в литературе сравнительно богатый опытный материал, восполняя пробелы в нем расчетными данными. В ряде случаев этот метод помогает также судить о степени надежности различных, иногда весьма противоречивых, опытных данных.

Выводы

С помощью метода, предложенного в I части работы, произведены расчеты и графические построения взаимных растворимостей солей в семи четырехкомпонентных системах из воды и электролитов с общим ионом по рассчитанным (с помощью видоизмененной автором формулы Сеченова) и опытным значениям растворимости солей в трехкомпонентных системах.

Все расчеты и графические построения, как правило, находятся в хорошем согласии с опытом. Расхождения между ними обычно не выходят за пределы возможных ошибок опыта. Поэтому новый метод расчета растворимостей может быть рекомендован для построения изотермических и политермических диаграмм растворимости с числом компонентов более трех и для решения ряда других технических задач.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии
Ленинград

Поступила
28.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 7, 1931.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and organic compounds, 1, 1919 and 2, 1928.
3. D'Ans, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, 1933.
4. Соликамские карниллиты, 1935.
5. G. Åkerlöf, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 1439—1443, 1934.
6. Е. И. Ахумов и М. Н. Головков, Журнал общ. хим., 6, 4, 542—548, 1936.
7. В. П. Ильинский, М. А. Варыпаев, К. Э. Гиттерман и Н. Е. Шмидт, Труды соляной лаборатории АН СССР, 7, 1936.
8. Е. И. Лукьянова и Д. Н. Шойхет, Труды ГИПХ'а, 34, 5—21, 1940.
9. А. Б. Здановский, Журн. прик. хим., 20, 12, 1248—54, 1947.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

А. Т. Ваграмян

Еще в начальный период развития электрохимии наблюдалось, что электрохимические процессы очень часто сопровождаются самопроизвольными периодическими колебаниями потенциала. В литературе этот вопрос освещен достаточно широко [1]. В ряде работ, появившихся за последние годы, показано, что самопроизвольное периодическое колебание потенциала электрода имеет место во многих важных в практическом отношении процессах. Так, например, П. Ф. Михалев [2] наблюдал его при изучении процесса получения электрических сплавов Zn—Cd из сернокислых растворов. В. И. Лайнер, Л. Я. Папилов [3] показали, что в процессе электрополировки различных металлов происходит самопроизвольное колебание потенциала анода. М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова [4] при изучении действия поверхностно-активных органических соединений на кинетику катодного выделения олова отмечали «пульсацию потенциала». Н. Т. Кудрявцев [5] наблюдал, что процесс образования губчатого осадка металла в течение процесса сопровождается периодическим изменением потенциала. В ряде других случаев [6] наблюдались подобные периодические явления. Интересно отметить то обстоятельство, что при электролизе прекращение процесса периодичности соответствует возникновению нового процесса.

Экспериментальные данные по этому вопросу очень разнообразны и трудно воспроизводимы. Систематических исследований по периодичности при электроосаждении металлов не велось: в большинстве случаев наблюдения были сделаны попутно, при изучении различных процессов. Может быть отчасти поэтому, а также из-за сложности самого процесса до сих пор нет ясного представления о причинах возникновения периодического изменения потенциала на катоде.

Характерной особенностью этого процесса является очень быстрое изменение потенциала электрода со временем, вследствие чего трудно следить за ходом изменения потенциала. В связи с этим приводимые кривые в отдельных работах часто не отражают действительного хода процесса [2, 7]. В настоящей работе мы будем рассматривать периодические явления, встречающиеся при электроосаждении металлов. С целью выяснения этого явления мы изучали совместное осаждение цинка и кадмия, так как в этом случае колебание потенциал довольно велико, около 300 mV.

Эта система исследовалась ранее П. Ф. Михалевым [2].

Для данного исследования мы не могли использовать обычно применяемый компенсационный метод измерения электродного потенциала, так как потенциала очень быстро изменялся со временем, что исключало возможность точно компенсировать и определять потенциал электрода. С другой стороны, если в отдельных случаях и удавалось определить приблизительное значение потенциала, то общий ход изменения потенциала все же оставался неясным.

В связи с этим мы изменили методику таким образом, что изменение потенциала со временем автоматически регистрировалось на фотопленке. С этой целью в качестве измерительного прибора был использован ко-

роткопериодный гальванометр Ленинградского института приборостроения с собственной частотой 100 Hz и чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ А/мм. Электролитическое осаждение производилось из раствора, содержащего 2 N сернокислый цинк и 0,2 N сернокислого кадмия в присутствии различных добавок и без них. Применяемые соли предварительно перекристаллизовывались. Температура ванн 18—19° С. Катодом служила медная пластинка или проволока. Потенциал электрода измерялся по отношению нормального каломельного электрода.

Экспериментальная часть

С целью изучения оптимальных условий самопроизвольного колебания потенциала нами было проведено несколько серий опытов с различными составами электролита при изменении концентрации $ZnSO_4$ и $CdSO_4$, pH раствора и концентрации добавок декстрина в широких пределах. В результате этих экспериментов было установлено, что изменение состава электролита в отношении концентрации компонентов не оказывает заметного влияния на характер периодичности, но существенно влияет на величину предельного тока и поляризацию *. Поэтому в дальнейшем опыты производились в основном с электролитом одного состава. В качестве исходного электролита применялся раствор: 2N ZnSO +

На стр. 1497 первую строку подписи под рис. 1 следует читать: „Зависимость поляризации“

рис. 1. На оси ординат отложен потенциал катода, измеренный против

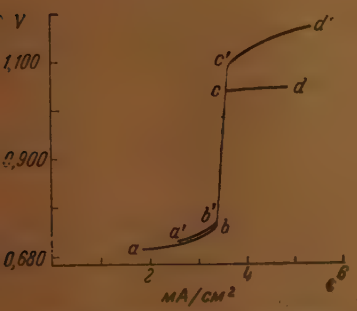


Рис. 1. Зависимость поляризации катода от плотности тока. Кривая $abcd$ 0,2N $CdSO_4$ и 2N $ZnSO_4$; кривая $a'b'c'd'$ для 0,2N $CdSO_4$ и 2N $ZnSO_4$+ 1% декстрина

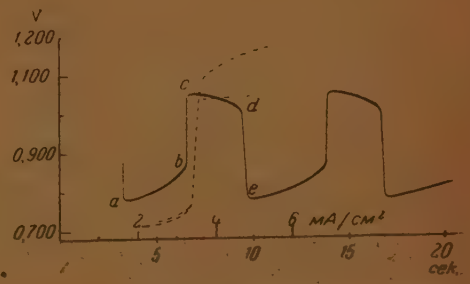


Рис. 2. Изменение величины поляризации электрода со временем. Кривая $abcd$ получена при плотности тока 3,55 mA/см², пунктирная линия — зависимость поляризации катода от плотности тока

нормального каломельного электрода, а на оси абсцисс плотность тока. Как видно из приведенных кривых, при плотности тока около 3,5 мА/см²

* В работе Н. А. Изгарышева и П. С. Титова [8] впервые было показано, что с увеличением концентрации органических добавок увеличивается поляризация электрода до некоторого значения, а затем падает. При этом было установлено, что имеется некоторая оптимальная концентрация добавки, резко повышающая поляризацию катода и одновременно максимально благоприятно действующая на качество осадка металла. В наших опытах также было показано, что длительность периодичности, как функция концентрации, переходит через максимальное значение.

ток по кадмию достигает своего предельного значения *. Кривая *abcd* снята без введения в электролит специальных добавок, а кривая *a'b'c'd'* в присутствии декстрина.

Как видно из этих кривых, действие декстрина на величину поляризации при выделении кадмия (участок *a'b'*) незначительно, в то время как в области потенциала выделения цинка (участок *c'd'*) поляризация сильно повышается. При снятии обратного хода кривой потенциал электрода вблизи предельного тока начинает самопроизвольно колебаться, что продолжается иногда весьма длительное время (несколько часов).

На рис. 2 наряду с кривыми поляризации ($\eta \sim Dk$) приведена также для сравнения кривая периодического колебания потенциала со временем. Как видно по ходу кривой, потенциал электрода в начале повышается очень медленно (участок *ab*): в течение нескольких секунд от 0,780 до 0,860 V, затем наблюдается резкий скачок потенциала от 0,860—1,060 V (участок *bc*), после чего потенциал медленно падает от 1,060 до 1,005 V (участок *cd*), затем следует резкое падение его до значения 0,780 V.

В дальнейшем процесс повторяется аналогичным образом. Протяженность участков *ab* или *cd* зависит от величины плотности тока; при небольшом увеличении ее (на 3—4% против $Dk_{пред.}$) увеличивается участок *cd*, а при уменьшении Dk в такой же степени увеличивается участок *ab* (см. рис. 3). Увеличение или уменьшение плотности тока до 10% от общей плотности тока не вызывает прекращения периодичности. Она прекращается лишь при очень сильном изменении тока.

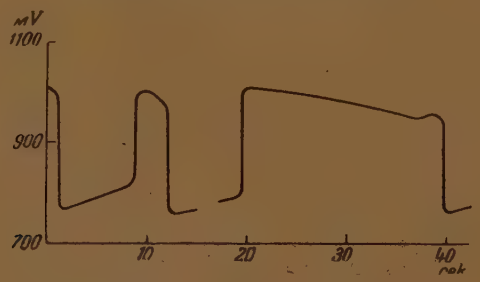


Рис. 3. Изменение величины поляризации катода со временем. Левая кривая получена при плотности тока 3,65 mA/см², правая кривая получена при плотности тока 3,5 mA/см².

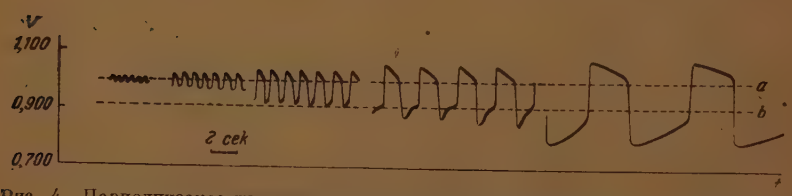


Рис. 4. Периодическое изменение величины поляризации катода со временем. Получено при плотности тока 8 mA/см².

В ряде случаев наблюдаются более сложные формы кривой периодичности. Так, если электрод поляризовать длительное время катодно при высоких плотностях тока, а затем постепенно снижать ток до появления периодичности, то получается кривая, приведенная на рис. 4. Как видно

* Низкое значение предельного тока по кадмию обусловлено одновременной миграцией ионов цинка к катоду.

из этой кривой, после возникновения периодичности происходит со временем увеличение амплитуды потенциала до некоторого стабильного значения. При этом следует отметить, что амплитуда колебания увеличивается главным образом в сторону более положительного потенциала. Это, повидимому, обуславливается изменением концентрации цинка в катодном осадке, которая со временем уменьшается от более высокого значения, переходя постепенно к равновесному состоянию, соответственно данному потенциалу электрода [10]. С целью выяснения скорости растворения цинка при смещении потенциала электрода в положительную сторону и определения значения стационарного потенциала этих осадков (сплавов) в данном электролите в присутствии добавок и без них нами была проведена следующая серия опытов. Вначале электрод поляризовался катодно в растворе $2N\ ZnSO_4$ и $0{,}2N\ CdSO_4$ при плотности тока 8 mA/см² в различные промежутки времени (см. рис. 5, кривая *abcd*).

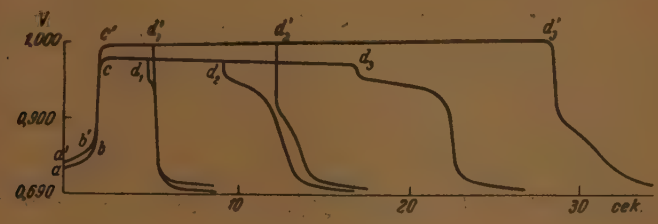


Рис. 5. Изменение величины поляризации электрода со временем. Кривая *abcd* без добавок, кривая *a'b'c'd'* с 3% декстрина

затем ток выключался (точка *d*) и фиксировалось изменение потенциала со временем. Как видно из кривых, после выключения тока потенциал электрода некоторое время остается постоянным (горизонтальный участок кривой) при значении потенциала — 1,005 V. В дальнейшем значение потенциала этого участка условно будем называть «стационарным потенциалом сплава». Размер этого участка потенциала зависит от продолжительности поляризации катода. Потенциал этого участка соответствует реакции вытеснения Cd из раствора $CdSO_4$ металлическим цинком. Как видно из этих кривых, в присутствии добавок поверхностно-активных веществ (кривая *a'b'c'd'*) контактное вытеснение сильно задерживается. Очевидно, в данном случае поверхностно-активные вещества замедляют процесс ионизации цинка. После выключения тока (участок *d'*) потенциал сразу падает до значения примерно 0,900 V, после чего начинается медленное падение до равновесного значения потенциала кадмия.

На основании этих данных полученное значение «стационарного потенциала сплава» нанесено на рис. 4 (верхняя пунктирная линия). Нижняя пунктирная линия дает значение потенциала в присутствии добавок. Как видно из этих кривых, при периодических явлениях резкое падение потенциала (см. участок *de* на рис. 2) происходит при значении электродного потенциала, равного стационарному.

Осадок, полученный в присутствии добавок, совершенно гладкий и блестящий, в то время как без добавок осадок крупнокристаллический. Иногда в постаревших электролитах наблюдаются другие формы кривых периодичности (см. рис. 6). Однако, несмотря на некоторые специфические различия между кривыми, во всех случаях имеются общие характерные участки, указанные выше. Кривые, представленные на рис. 2, встречаются наиболее часто, поэтому условно в дальнейшем такая форма кривой будет называться нормальной. Как правило, когда получается

нормальная кривая периодичности, процесс очень стабилен и продолжается длительное время.

Многократные попытки получить периодические колебания потенциала в отсутствие добавок не увенчались успехом. С целью выяснения взаимной связи между процессом периодичности и действием вводимых

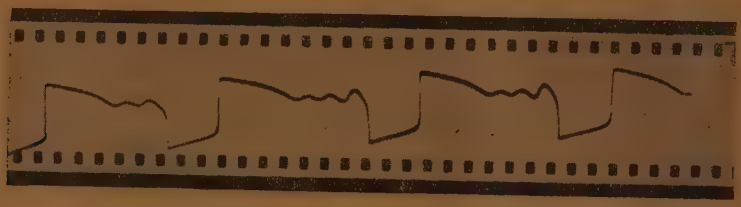


Рис. 6. Изменение величины поляризации катода со временем

органических веществ нами было проведено совместное соаждение Zn и Cd в присутствии различных добавок. Так, при введении в электролит гомологического ряда спиртов (пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый) оказалось, что по мере увеличения углеводородной цепи действие их на поляризацию катода увеличивается, при этом было найдено, что чем больше действие поверхностно-активного вещества на поляризацию, тем устойчивее и длительнее получается при этом периодичность.

Обсуждение результатов

Проследим за ходом кривой поляризации $\eta—t$. Как и следовало ожидать, со временем происходит обеднение концентрации ионов кадмия — участок *ab*, так как при этом ток равен предельному по кадмию, потенциал электрода повышается до потенциала выделения цинка, затем происходит падение его вначале медленно (участок *cd*), а затем скачкообразно (участок *de*). На первый взгляд кажется непонятной причина падения потенциала со временем. П. Ф. Михалев предполагал, что при этом происходит послойное осаждение металлов, т. е. в то время как осаждается цинк, происходит накопление ионов кадмия у электрода. Вследствие этого, по мнению Михалева, потенциал через некоторое время снова падает до прежнего значения и весь цикл повторяется вновь.

Накопление ионов кадмия у катода можно было бы ожидать при потенциале выделения цинка в том случае, если бы образование кристаллического зародыша кадмия на цинке было сильно затруднено. Однако, как показывает опыт, такая задержка не имеет места. Кадмий в исследуемой нами концентрации даже без тока легко контактно выделяется на цинке.

Предположение о накоплении ионов кадмия у катода нам кажется совершенно непонятным, так как при потенциале выделения цинка ионы кадмия безусловно должны разряжаться из-за своего более положительного потенциала разряда.

Относительно падения потенциала на участке *cd*, а следовательно, и о причинах периодичности в ряде опубликованных работ был сделан ряд предположений. Так, некоторые высказывали мысль, что периодическое колебание потенциала связано с выделением водорода. Так как при более отрицательных катодных потенциалах происходит интенсивное выделение водорода, вследствие чего элетролит у катода энергично перемешивается, то концентрация разряжающихся ионов у электрода сильно увеличивается. При этом, благодаря увеличению концентрации ионов более положительного металла, потенциал электрода падает до

прежнего значения*. Вследствие этого выделение водорода снова уменьшается и перемешивание электролита опять становится менее интенсивным. Подача ионов к электроду при этом недостаточна и потенциал электрода снова повысится; в дальнейшем эти периодические колебания потенциала повторяются. Аналогичное объяснение периодических явлений имеется в работе М. Лошкарева, В. Сотниковой, А. Крюковой [4] в случае электроосаждения олова в присутствии органических добавок.

Эванс [9], наблюдая периодическое колебание потенциала при анодном разрушении металлов, объясняет его тем, что, с одной стороны, у анода происходит обогащение солями металла, с другой стороны, вблизи анода электролит становится менее кислым, это ведет к его пассивированию, при этом начинается выделение кислорода, который, перемешивая электролит, снова активирует электрод. Из-за отсутствия в этих работах точных данных о ходе изменения поляризации со временем трудно судить, вызвано ли колебание потенциала в вышеупомянутых случаях периодическим выделением пузырьков газа или какими-либо другими причинами.

Переходя к разбираемому нами случаю, можно утверждать, что если бы в действительности водородное перемешивание электролита вызвало колебание потенциала, то кривая поляризации, по всей вероятности, имела бы более пологий ход с менее резко выраженными углами, так как перемешивание электролита замедляется или увеличивается постепенно без резких скачков. С другой стороны, аналогичное колебание потенциала со временем можно было бы ожидать и в отсутствие добавок поверхностно-активных веществ в электролит, чего в действительности не наблюдается. Таким образом, периодичность, наблюдаемую в нашем случае, нельзя объяснить действием перемешивания электролита водородом.

Приведенный нами экспериментальный материал показывает, что наблюдаемые при электролизе периодические явления, повидимому, тесно связаны с адсорбцией органических веществ на поверхности катода. Это подтверждается тем обстоятельством, что без добавок поверхностно-активных веществ не наблюдается периодических колебаний потенциала.

Исследование роста электролитического монокристалла в присутствии органических добавок дает некоторое наглядное представление о действии их на процесс электроосаждения металлов для случая неполного заполнения и выясняет причину появления периодического колебания потенциала. При изучении процесса электрокристаллизации серебра и свинца было установлено, что ток на поверхности катода распределен неравномерно, и главным образом сосредоточен на отдельных активных участках электрода. Число и размер активных мест на катоде в чистых электролитах значительно больше, чем в неочищенных. При введении в электролит поверхностно-активных веществ резко уменьшается число активных участков электрода.

Для того чтобы установить, соответствует ли уменьшение растущей поверхности электрода при введении поверхностно-активных веществ приросту величины поляризации, нами было проведено две серии опытов [12]: при росте монокристалла серебра в раствор вводились добавки различных поверхностно-активных веществ и были определены самоприспособляющиеся плотности тока d_2 и соответствующие им величины поляризации. С другой стороны, по методу первоначального скачка [14] были определены величины поляризации для различных плотностей тока, т. е.

* Падение потенциала, а следовательно, и периодические колебания его могут происходить также в том случае, если при низких потенциалах происходит окисление катода (пассивирование). В результате этого поляризация повышается, что способствует энергичному выделению водорода, который, восстанавливая окисленую пленку, приводит электрод к первоначальному состоянию.

снята кривая поляризации. При сопоставлении этих результатов была установлена их идентичность. На основании этого можно сказать, что увеличение поляризации электрода при введении поверхностно-активных веществ для случая неполного заполнения поверхности электрода адсорбированным поверхностно-активным веществом вызвано уменьшением растущей поверхности электрода, а следовательно, увеличением истинной плотности тока. Приводимые здесь закономерности подтверждают высказанное нами предположение о том, что при совместном разряде ионов цинка и кадмия на участке *cd* (рис. 2) происходит адсорбция поверхностно-активных веществ и уменьшается общая растущая поверхность катода, а следовательно, увеличивается истинная плотность тока на этих участках.

В зависимости от степени заполнения поверхности катода капиллярно-активными веществами механизм действия их на электрохимический процесс может быть различным. В работе Лошкарева с сотрудниками рассматривается один из крайних случаев, когда поверхностно-активные вещества полностью заполняют поверхность электрода и разряд ионов металла идет через «микропоры». В описанном нами случае имеет место неполное заполнение и процесс разряда ионов металла протекает преимущественно на незаполненных участках электрода.

Повышенная адсорбция органических молекул именно при потенциале выделения цинка кажется правдоподобной на основании теории электрокапиллярных явлений, как это показано в обстоятельной работе М. А. Лошкарева [4] для случая разряда ионов металла на катоде, согласно которой количество адсорбированного вещества, а следовательно, и скорости их адсорбции * сильно зависят от потенциала самого электрода. При этом максимальная адсорбция происходит вблизи потенциала, соответствующего нулевому заряду электрода [13].

До настоящего времени не имеется достаточных данных, полученных непосредственным методом измерения нулевого заряда для твердых металлов. По имеющимся в литературе данным [15] нулевой потенциал цинка и кадмия находится около 0,9—1,0 V, согласно этому более сильную адсорбцию поверхностно-активных веществ можно ожидать именно в области, соответствующей потенциалу выделения цинка, что в действительности и наблюдается. В присутствии добавок выделение цинка происходит при более высоких потенциалах, в то время как при выделении кадмия кривые поляризации $\eta = f(Dk)$ в присутствии добавок и без них почти совпадают. Следовательно, на участке *cd* (рис. 2) вследствие сильной адсорбции органических веществ резко снижается эффективная поверхность электрода (S), а так как сила тока в цепи постоянна, то увеличивается плотность тока на активных участках.

Благодаря тому, что электролиз в данном случае протекает при предельном токе и все параметры, за исключением растущей поверхности, остаются постоянными**, то

$$I_{\text{пред.}} = F(S),$$

где S — поперечное сечение диффузионного слоя, которое пропорционально суммарной площади растущей поверхности электрода. На участке *ab*

* Периодические колебания потенциала могут также иметь место в том случае, если электролиз протекает в пограничных условиях потенциала, т. е. при соответствующей нисходящей ветви и электрокапиллярной кривой. Ниже значения этого потенциала происходит адсорбция поверхностно-активных веществ, а выше его десорбция. Так, если электролиз протекает именно при потенциале электрода, при котором происходит адсорбция органических молекул, вследствие чего резко снижается эффективная площадь катода и увеличивается поляризация электрода, то при этом новом значении потенциала электрода наступает десорбция молекул, сопровождаемая падением потенциала. Процесс этот периодически повторяется.

** Так как в электролите присутствует большое количество ионов цинка, то миграция ионов кадмия практически отсутствует, вследствие чего изменение потенциала не отражается на величине предельного тока.

ток равен предельному, тогда как на участке *cd* вследствие сокращения *S* сила тока значительно выше *I* предельного по кадмию. Поэтому на участке *cd*, наряду с разрядом ионов кадмия, происходит довольно интенсивно разряд ионов цинка.

Чтобы приблизительно оценить количество тока, идущего на выделение цинка на участке *cd* в присутствии добавок поверхностно-активных веществ, нужно сравнить значение величины поляризации в условиях периодичности с величиной поляризации в чистом электролите при одинаковой плотности тока, и по повышению величины поляризации в присутствии добавок можно определить, насколько уменьшается растущая активная часть катода на участке *cd*. При таком сравнении оказалось, что поляризация в присутствии добавок по сравнению с чистым электролитом при одинаковой плотности тока увеличена на 25 mV.

Нужно отметить, что для того чтобы в электролитах в отсутствие добавок увеличить поляризацию на ту же величину, необходимо увеличить плотность тока приблизительно в два раза. Отсюда вытекает, что в присутствии добавок поверхностно-активных веществ на активных участках катода ток выше предельного по кадмию в два раза. Следовательно, половина тока на участке *cd* будет расходоваться на выделение цинка. Количество цинка в общем сплаве осадка при периодичности должно быть 25%. Количественный анализ, сделанный П. Ф. Михалевым [2] для осадка, полученного в аналогичных условиях, показал, что в различных опытах содержание цинка колебалось от 20 до 35%, это согласуется с вышеприведенным объяснением, что ток сосредотачивается на отдельных участках катода, площадь которых равна приблизительно половине растущей поверхности. Вследствие этого ток на участке *cd* в два раза выше, чем был на участке *ab*.

Из вышеизложенного объяснения вытекает, что концентрация цинка в катодном осадке может быть увеличена введением добавок, резко повышающим поляризацию электрода на участке *cd*.

Рассмотрим причины постепенного падения поляризации катода на участке *cd*. Как уже указывалось выше, при переходе от участка *ab* к участку *cd* растущий участок электрода резко уменьшается. При этом на растущих площадках электрода происходит разряд ионов обоих металлов, на остальных же участках катода происходит накопление обедненных ионов металла, т. е. в данном случае ионов кадмия.

При этом предполагается, что толщина диффузионного слоя меньше, чем расстояние между растущими площадками электрода металла. Так как во время электролиза непрерывно меняются растущие участки катода, то ток переходит на места с более высокой концентрацией ионов металла, поэтому поляризация электрода постепенно падает до определенного значения, где предельный ток становится непредельным по кадмию, что сопровождается резким падением потенциала *df*. В дальнейшем весь цикл повторяется.

Выводы

1. Применена новая методика, дающая возможность точно фиксировать кривые периодического колебания потенциала со временем.

2. Установлено, что периодическое колебание потенциала для указанной системы имеет четыре основных этапа, характеризующих процессы, протекающие в соответствующие промежутки времени.

3. Найдено, что периодические колебания при совместном осаждении цинка и кадмия вызываются действием поверхностно-активных веществ.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8.V.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский, Nernst Festschrift, 1912; Периодические электрохимические процессы. Z. Elektrochem., 15, 268, 1909; Ф. М. Шемякин и П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические процессы, Изд. АН СССР, 1938; E. S. Hedges, Liesegang Rings and other periodic structures. 1932; E. S. Hedges and J. E. Myers, J. chem. Soc., **445**, 1013, 1925; 1593, 2580, 2878, 1926; 1077, 1927; 968, 1928; 1028, 1929; R. Kremann u R. Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, часть II, 406, **1931**.
2. П. Ф. Михалев, ДАН СССР, **24**, 899, 1933; Журн. физ. хим., **15**, 793, 1941.
3. А. Я. Попилов, Электрополировка металлов, 1947; В. И. Лайнер, Электролитические полировка и травление металлов, 1947.
4. М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. хим., **21**, 219, 1947.
5. Н. Т. Кудрявцев, Частное сообщение.
6. Красильщиков, Журн. физ. хим., **18**, 537, 1944; G. Grube und V. Reuss, Z. Elektrochem., **27**, 1921.
7. W. K. Meyer a. L. Phillips, Trans. Am. Electr. Soc., 377, 1938.
8. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, ЖФ-ХО, **49**, 573, 1917.
9. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1940.
10. П. А. Пушин, ЖФ-ХО., **38**, 659, 1906.
11. Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., **14**, 1130, 1940; К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **4**, 413, 1934; А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **27**, 865, 1940; Журн. физ. хим., **19**, 305, 1945; **9**, 511, 1937; Kohlschutter u. Torricelli, Z. Elektrochem., 38, 213, 1932; А. Т. Ваграмян и С. Алемян, Журн. физ. хим., **9**, 517, 1937; А. Г. Самарцев, Труд. II конференции по коррозии металлов, 1940.
12. Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., **14**, 1130, 1940.
13. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
14. А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **22**, 243, 1939.
15. А. Н. Фрумкин, Доклад на сессии Хим. отд. АН СССР, 1947.

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ (РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ и КРАФТСА). I

Н. Н. Лебедев

Для объяснения механизма реакции Фриделя и Крафтса многие исследователи привлекают представление об образовании промежуточных комплексных соединений хлористого алюминия. Между тем существование этих соединений не установлено достаточно однозначно. Так как образование комплексов может иметь важное значение для объяснения механизма реакций с хлористым алюминием, мы решили исследовать вопрос об образовании комплексов и их строении.

Представление об образовании комплексных соединений между галогенидами алюминия и галоидными алкилами стало вероятным после того как Плотников [1] обнаружил электропроводность у растворов бромистого алюминия в этилбромиде. Уокер [2] показал, что хлористый алюминий ведет себя аналогичным образом. Вертипорох и его сотрудники [3] подтвердили эти результаты.

Вель и Вертипорох [3] пришли к выводу о сольватной природе образующихся комплексов и предложили для них следующую формулу:

$$[Al.\ n\,RX]^{+}\cdots[AlCl_4]^{-}$$

В последнее время наибольшее признание получила формула Меервейна [4]:

$$R^{+}[AlCl_4]^{-},$$

согласно которой одним из продуктов диссоциации комплекса является карбониум-ион.

Для проверки этой формулы Фейбразер [5] исследовал реакцию *н*-бутилхлорида с бензолом в присутствии хлористого алюминия, содержащего радиоактивный хлор, и нашел, что последний равномерно распределяется среди продуктов реакции ($AlCl_3$ и HCl). Считалось, что эти результаты можно объяснить только при предположении, что хлористый алюминий и галоидный алкил образует промежуточный комплекс:

$$R^{+}[AlCl_3\check{C}l]^{-}.$$

Однако из одних этих данных не вытекает еще доказательство формулы Меервейна для комплексных соединений хлористого алюминия с галоидными алкилами. Для дальнейшего изучения строения этих комплексов мы применили метод измерения теплот растворения хлористого алюминия в органических соединениях.

В литературе имеются некоторые данные о теплотах растворения бромистого алюминия в бензонитриле и пиридине [6], бензоле и толуоле [7], нитробензоле [8]. В сообщении Кэмпбелла и Илея [9] содержатся данные о теплотах образования комплексов $AlBr_3$ с бензальдегидом и хлористого алюминия с толуолом, ксилолом и мезитиленом. Теплоты взаимодействия галогенидов алюминия с галоидопроизводными, а также хлорангидридами и кетонами, имеющими наибольшее значение для реакции Фриделя и Крафтса, еще не изучались.

При определении теплот растворения нам пришлось применить бромистый алюминий, так как соответствующий хлорид почти нерастворим в галоидопроизводных. Так как производные высших углеводородов, начиная с пропана, уже при комнатной температуре разлагаются бромистым алюминием, то мы применили галоидопроизводные метана и этана: 1,2 дихлорэтан, хлороформ, бромистый этил, бромоформ, 1,2 дибромэтан, иодистый метил и этил.

Методика измерений

Калориметром служил сосуд Дьюара емкостью 250 см³, помещавшийся в термостат. Для предотвращения попадания влаги сосуд Дьюара закрывался резиновой пробкой с загрузочным приспособлением, термометром Бекмана и стеклянной мешалкой с ртутным затвором. Сосуд Дьюара наполнялся очищенным и высушенным галоидопроизводным. Перед каждым опытом к калориметрической жидкости добавлялось некоторое количество $AlBr_3$ для связывания остатков влаги. Это предварительно добавляемое количество можно было легко найти по температурному эффекту. После этого обычным способом измерялись тепловые эффекты, происходящие при внесении навески бромистого алюминия в галоидопроизводное, заключенное в калориметрическом сосуде.

Водяной эквивалент калориметра при различных заполнениях определялся по теплоте растворения хлористого калия в воде.

Бромистый алюминий получался из алюминиевой стружки и брома и после перегонки и измельчения в ступке содержал 98,0—99,5% бромида. Для теплоемкостей галогенидов алюминия были использованы уравнения, выведенные Келли [10], а теплоемкости галоидопроизводных брались из Intern. Crit. Tables. Теплоемкость иодистого метила, данные для которой в литературе отсутствуют, была нами определена равной 0,123 кал/г. Теплоемкость растворов во всех дальнейших опытах подсчитывалась как величина аддитивная.

Теплота реакции бромистого алюминия с хлорпроизводными

При внесении навески бромистого алюминия в калориметрический сосуд, содержавший хлорпроизводное, происходил быстрый подъем температуры и после опыта на дне сосуда можно было обнаружить осадок нерастворимого хлористого алюминия. Следовательно, протекала реакция:

$$AlBr_3 + 3RCl \rightarrow AlCl_3 + 3RBr.$$

Результаты калориметрических измерений, проводившихся с дихлорэтаном и хлороформом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплота реакции $AlBr_3$ с хлорпроизводными

№ п/п.	Т-ра опыта °С	Навеска $AlBr_3$ в г	$\Delta t°$	Q ккал/моль $AlBr_3$	$Q_{298,1}$ ккал/моль $AlBr_3$
			а) Дихлорэтан		
1	6,8	5,28	+2,716	+11,75	+11,87
2	6,3	5,60	+2,900	+11,89	+12,01
3	6,6	3,46	+1,722	+11,49	+11,60
			б) Хлороформ		
1	5,3	4,53	+2,019	+10,07	+10,28
2	6,6	4,41	+2,036	+10,52	+10,73

Последняя графа таблицы содержит значения тепловых эффектов, пересчитанные по закону Кирхгофа на стандартную температуру +25° С с поправкой на содержание бромида в применявшемся продукте (98,8%). Как среднее получаем теплоту реакции бромистого алюминия с дихлорэтаном +11,85 и с хлороформом +10,5 ккал/моль $AlBr_3$. Пренебрегая повидимому ничтожной теплотой смешения дихлорэтана и хлороформа с соответствующими бромпроизводными, можно написать:

$$AlBr_3\,(s) + \frac{3}{2}\,C_2H_4Cl_2\,(l) \rightarrow AlCl_3\,(s) + \frac{3}{2}\,C_2H_4Br_2\,(l);\ -\Delta H_{298} = 11{,}85\ \text{ккал},$$

$$AlBr_3\,(s) + CHCl_3\,(l) \rightarrow AlCl_3\,(s) + CHBr_3\,(l);\ -\Delta H_{298} = 10{,}5\ \text{ккал},$$

где все вещества находятся в своих стандартных состояниях.

Теплота растворения бромистого алюминия в бром- и иодопроизводных

Для того чтобы измерить тепловой эффект образования комплексов, хлоропроизводные, очевидно, непригодны. Для этой цели, кроме бромпроизводных, подходят также иодистые алкилы, так как они не способны обменивать свой галоид с бромистым алюминием. Результаты измерений приведены в табл. 2, где C_1 обозначает начальную концентрацию раствора $AlBr_3$ в галоидопроизводном в молях на литр, а C_2 — конечную его концентрацию после прибавления навески $AlBr_3$.

Из полученных результатов мы вычислили графически дифференциальные теплоты растворения бромистого алюминия. Экстраполированием прямых можно найти соответствующие величины для бесконечного разбав-

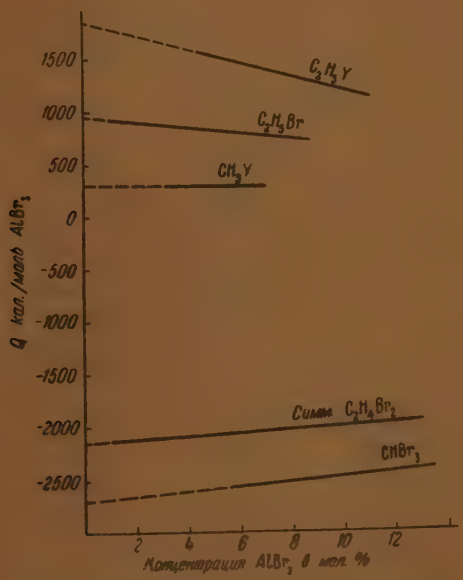


Рис. 1. Дифференциальные теплоты растворения бромистого алюминия в галоидопроизводных

ления. Для бромоформа и дибромэтана теплоты растворения отрицательны и приближаются к теплоте плавления бромистого алюминия, равной 2,7 ккал/моль, для бромистого и иодистого этила они положительны. Различные тепловые эффекты реакций галоидопроизводных с бромистым алюминием можно объяснить образованием сольватов между этими веществами. Тогда иодистый метил, иодистый и бромистый этил дают комплексы с бромистым алюминием, в то время как с бромоформом и дибромэтаном они очевидно не образуются.

Таблица 2

Теплота растворения бромистого алюминия в галоидопроизводных

№ в/п.	C_1	C_2	Т-ра опыта	Навеска $AlBr_3$ в г	Δt°	Q кал/моль $AlBr_3$
I	II	III	IV	V	VI	VII
			а) Дибромэтан			
1	1,16	1,96	19,9°	3,05	—0,422°	—2060
2	1,07	3,81	12,5°	15,33	—1,612°	—2110
3	1,96	3,19	20,6°	4,8	—0,705°	—2200
4	3,19	5,82	19,6°	10,60	—1,414°	—2050
5	6,47	9,04	13,6°	16,18	—1,624°	—2080
6	10,62	12,82	12,24°	16,34	—1,356°	—1950
			б) Бромоформ			
1	6,37	11,76	23,2°	14,90	—3,505°	—2490
2	11,76	13,19	20,5°	4,30	—0,941°	—2450
3	13,19	14,78	19,4	4,90	—0,994°	—2340
			в) Иодистый метил			
1	1,79	3,73	12,0°	11,85	+0,160°	+ 320
2	2,05	3,46	20,7°	33,80	+0,133°	+ 270
3	3,73	6,30	11,9°	16,43	+0,195°	+ 300
			г) Бромистый этил			
1	1,67	3,42	5,2°	9,20	+0,525°	+ 920
2	3,42	5,50	5,6°	11,40	+0,557°	+ 810
3	5,50	6,88	5,8°	7,77	+0,380°	+ 820
4	6,88	8,37	5,8°	8,75	+0,384°	+ 750
			д) Иодистый этил			
1	4,02	6,19	20,4°	11,24	+0,933°	+1510
2	5,75	8,21	18,8°	7,75	+0,827	+1420
3	7,14	10,05	18,9°	15,76	+1,036	+1250
4	8,21	9,18	19,1°	3,20	+0,307°	+1320
5	9,18	12,23	19,3°	10,50	+0,850°	+1160

Этот вывод подтверждается электрохимическими исследованиями. Измерения Плотникова [1], Уокера [2] и Вертипороха [3] показали, что растворы галогенидов алюминия в иодистом метиле, иодистом и бромистом этиле проводят электрический ток, содержат, следовательно, комплексы и соответственно этому образуются с выделением тепла. Наоборот, их растворы в бромоформе и дибромэтане тока не проводят и образуются с поглощением тепла.

Сопоставим полученные таким образом теплоты сольватации комплексов, вычисленные как суммы теплот растворения и теплот плавления, с дипольным моментом галоидопроизводных.

Параллельность теплот сольватации бромистого алюминия и дипольных моментов галоидопроизводных соблюдается во всех случаях, кроме иодистого этила. Для иодистого метила эти теплоты также непропорционально велики. Аномальное поведение иодпроизводных можно объяснить индукционным эффектом. По Эйзенлору атомные рефракции иода и брома составляют соответственно 13, 900 и 8,865. Поэтому

Таблица 3

Теплоты растворения и сольватации бромистого алюминия при бесконечном разведении

№ п/п	Растворитель	Теплота растворения	Теплота сольватации	Дипольный момент
1	Бромоформ . . .	—2,7	0	0,99[11] в бензоле
2	1,2-дибромэтан	—2,15	+0,55	1,15[12] в бензоле
3	Иодистый метил	+0,3	+3,0	1,6 [13]
4	Бромистый этил	+0,95	+3,65	2,0 [13]
5	Иодистый этил	+1,85	+4,55	1,9 [13]

увеличение прочности связи за счет индуцированного диполя будет больше для иодистых алкилов, чем для бромистых.

Строение комплексов

Проведенные нами термохимические измерения (в согласии с электрохимическими данными Плотникова и Вертипороха) указывают на сольватную природу образующихся комплексов. Для комплексных соединений хлористого алюминия с галоидными алкилами может быть предложена следующая формула:

$$[AlCl_2 . nRX]^+[AlCl_4]^-,$$

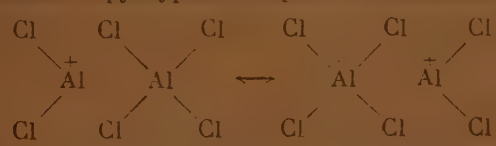
которая находится в согласии с экспериментальными данными. Так, она объясняет электрохимическое поведение комплексов, при электролизе которых на катоде осаждается алюминий [1] и происходит накопление галоидного алюминия в анодной жидкости [3].

Хотя формула Воля и Вертипороха [3]

$$[Al . nRX]^{\cdot\cdot\cdot}[AlCl_4]_3^-$$

также согласуется с этими данными, однако не представляется правдоподобной полная диссоциация хлористого алюминия до трехзарядного $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. В отличие от приведенной выше формулы, предложенная нами формула позволяет объяснить реакцию обмена атомами галоида между AlX_3 и галоидным алкилом.

Выведенная здесь формула комплексных соединений хлористого алюминия с галоидными алкилами подтверждается также аналогией их строения с резонансными структурами хлористого алюминия [14]



если принять, что комплексы являются производными этих структур.

Выводы

1. Измерены теплоты реакций бромистого алюминия с 1,2-дихлорэтаном и хлороформом. Определены теплоты растворения бромистого алюминия в бромоформе, 1,2-дибромэтане, метилиодиде, бромистом и иодистом этиле.

2. Установлена связь теплот растворения бромистого алюминия с электропроводностью растворов, а также дипольными моментами и поляризуемостью галоидопроизводных.

3. Показано, что комплексы галогенидов алюминия с галоидными алкилами являются соединениями сольватного типа. Предложена для них новая формула.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20.II.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, ЖРФ-ХО, **34**, 466, 1902.
2. J. Walker, J. Chem. Soc., **85**, 1082, 1904.
3. A. Wohl, E. Wertyporoch. Ber., **64**, 1357, 1931; E. Wertyporoch, Ber., **64**, 1369, 1931 и др.
4. H. Meerwein. Ann., **455**, 227, 1927.
5. F. Fairbrother. J. Chem. Soc., 1937, 503.
6. R. Muller, Z. anorg. allg. Chem., **208**, 304, 1932.
7. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, Зап. Инст. хим. Укр. АН, **5**. 122, 1938.
8. В. А. Плотников, Р. Г. Вайсберг, Зап. Инст. хим. Укр. АН, **7**, 81, 1940.
9. H. Campbell, D. D. Eley. Nature, **154**, 85, 1944.
10. K. Kelley, Bur. Mines Bull., **371**, 1934.
11. C. P. Smith, H. E. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2227, 1930.
12. M. G. Rau, B. N. Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci., **1**, 14, 1934.
13. C. P. Smith, K. B. Alpine, J. chem. Phys., 2, 499, 1934.
14. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ДАН СССР, **57**, 263, 1947.

ДИСКУССИЯ

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова

В статье Багоцкого и Иофа [1] и в «письме в редакцию» Багоцкого, Иофа и Фрумкина [2] по поводу нашей работы [3] по эмиссии атомного и возбужденного водорода с поляризуемых катодов приводится ряд соображений, говорящих, по мнению их авторов, против нашего толкования наблюдаемых фактов.

Основной факт, установленный в наших работах, заключается в том, что индикатор на атомный водород — суспензия вольфрамового ангидрида, приведенная в соприкосновение с поляризуемыми катодами, отмечает появление в катодном пространстве различных количеств атомного водорода, возрастающих вместе с водородным перенапряжением металла.

Если слегка проплатинировать вольфрамовый ангидрид, то он чрезвычайно повышает свою чувствительность к активным формам водорода и начинает чувствовать колебательно-возбужденные формы водорода, генерируемые катодами с низким водородным перенапряжением (например, платиной).

Таким образом, по нашим данным «катодный водород» химически не идентичен обычному водороду, а представляет смесь различных модификаций: нормальных молекул H_2, возбужденных форм H_2' и H-атомов, существующих, повидимому, в форме незаряженных оксониевых комплексов, H_3O.

Багоцкий, Иофа и Фрумкин выдвигают ряд возражений, отчасти экспериментального, отчасти общего характера, против такого толкования найденных явлений.

Возражения эти представляются нам совершенно неосновательными. В настоящей заметке мы остановимся на экспериментальных доводах указанных авторов. Их теоретические аргументы будут разобраны особо.

1. Один из опытов, которому эти авторы придают значение веского аргумента, заключается в том, что порошок WO_3 помещался в марлевом мешочке на расстоянии 0,1—0,2 мм от поляризуемого ртутного катода и при этом не наблюдалось восстановления индикатора. Отсюда делается вывод, что никакого атомного водорода вне катода не существует. Нам непонятен замысел подобного опыта: ведь для того, чтобы H-атом дошел от катода до «марлевого мешочка» с WO_3, ему нужно пробиться приблизительно через миллион молекулярных слоев воды.

Очевидно, что при таких условиях опыта для H-атома нет никаких шансов достигнуть индикатора.

Если авторы возлагали надежду на транспорт H-атомов от катода к индикатору в газовом пузырьке, то это в той же мере неосновательно: время подъема пузырька составляло в этом опыте не менее сотых долей секунды, т. е. в тысячи раз превышало длительность жизни атомного водорода при атмосферном давлении. Но даже если бы каким-либо невероятным путем атомный водород мог сохраниться в пузырьке, то все же остается непонятным, что он мог бы сделать с индикатором, налипнув в виде пузырька на «марлевый мешочек»?

Неубедительность описанного опыта, нам кажется, не требует дальнейших пояснений.

2. Авторы письма ссылаются на опыт Багоцкого и Иофа с восстановлением молекулярным водородом плотно прижатого к платинированной платине вольфрамового ангидрида.

Неясно, чем эти опыты могут помочь авторам в их возражениях против нашей концепции, поскольку условия этих опытов не имеют ничего общего с условиями электровосстановления WO_3: во-первых, у Багоцкого и Иофа WO_3 плотно прижимался к платинированной платине, что в корне меняет характер эксперимента, во-вторых, восстановление велось в течение нескольких часов против нескольких минут в наших опытах. Опыты Багоцкого и Иофа показывают только одно: что WO_3 термодинамически способен восстанавливаться молекулярным водородом при длительном и плотном контакте с катализатором — платинированной платиной.

Здесь нет ничего необычного: хорошо известно, что ряд веществ, например, этиленовые углеводороды, способны гидрироваться молекулярным водородом только с помощью катализаторов, а атомным водородом гидрируются без катализатора, в гомогенной фазе.

Очевидно, то же самое имеет место и при восстановлении WO_3.

3. Следующая группа возражений Багоцкого, Иофа и Фрумкина сводится к тому, что WO_3 является полупроводником и что его восстановление на разных катодах есть

результат простой передачи катодного потенциала индикатору за счет его электронной проводимости, т. е. является переходом электронов, которые его и восстанавливают до низшей ступени окисления (W_2O_5).

Здесь можно было бы привести ряд возражений по поводу самой постановки опытов, которыми указанные авторы пытаются аргументировать этот механизм восстановления WO_3, но поставленные нами опыты, как нам кажется, обладают убедительностью, делающей излишней подобное обсуждение деталей.

Опыты эти следующие:

1. Была приготовлена суспензия оксалата кальция $Ca(COO)_2$ и испытана на катодное восстановление в растворе хлористого кальция*. В этой среде оксалат совершенно не растворим, как это было установлено специальными опытами.

Изучение электрогидрирования этой суспензии показало, что она совершенно не восстанавливается на электродах с низким перенапряжением (например Pt) и заметно (на 10—20%) гидрируется на амальгамированном свинцовом катоде. По данным Н. А. Изгарышева и И. И. Аримовой [4], из которых мы исходили при постановке этих опытов, аналогично ведет себя и сама щавелевая кислота. При этом восстановление идет до глиоксиловой кислоты или соответствующей соли.

Неудобством системы «оксалат кальция — хлористый кальций» является отложение извести на катоде и отсюда невозможность длительно вести опыт. Но для наших целей это обстоятельство не имело значения.

Таким образом в суспензиях оксалата кальция мы имеем нерастворимый и лишенный электронной проводимости акцептор катодного водорода; при этом оказывается, что это вещество, как и WO_3, способно акцептировать водород именно с катодов с высоким перенапряжением (Pb — Hg) и индифферентно к катодам с низким перенапряжением (Pt).

Очевидно, что представление Фрумкина и его сотрудников о простой передаче потенциала суспензии явно не удовлетворяет описанному опыту.

Представление же об эмиссии атомного водорода с катодов высокого перенапряжения хорошо объясняет и эти данные.

2. Готовилась суспензия пиролюзита в серпокислотном растворе. Пиролюзит — классический полупроводник. Его электронная проводимость, по нашей ориентировочной оценке (сравнивались образцы, примерно, одинаковой степени прессовки), приблизительно вдвое больше, чем у WO_3.

Изучение суспензии MnO_2 показало, что в изученных условиях она совершенно не восстанавливается ни на одном из катодов — от платины до амальгамированного свинца.

Этот опыт ясно показывает, что наличие электронной проводимости у окисла (с окислительным потенциалом значительно большим, чем у WO_3) совершенно недостаточно, чтобы вызвать электровосстановление его суспензии даже на катодах с высоким перенапряжением.

Конечно, если плотно припрессовать MnO_2 к катоду (вроде того, как это делается в элементах Лекланше), то безусловно можно добиться разрядки на нем H_3O^+-ионов и его восстановления.

Но подобная постановка эксперимента не имеет ничего общего с механизмом восстановления свободных частиц суспензии.

Приведенные две серии опытов ясно обнаруживают, что наличие электронной проводимости само по себе не обеспечивает электровосстановления суспендированных частиц окисла, а отсутствие этой проводимости не препятствует этому электровосстановлению.

Таким образом, представление Фрумкина с сотрудниками о механизме электровосстановления WO_3, как о передаче катодного потенциала за счет электронной проводимости, стоит в противоречии с фактами.

Концепция же об эмиссии H-атомов с поляризуемых катодов естественно объясняет найденные явления и дает правильное объяснение фундаментальной связи между электровосстановлением, перенапряжением и энергией связи «H-атом — катод».

Лаборатория катализа и газовой электрохимии Московского госуд. университета им. Ломоносова
Кафедра химии 2-го Московского медицинского ин-та

Поступила 18. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, **53**, 5, 1946.
2. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. Журн. физ. хим., **21**, 241, 1947.
3. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Z. f. Elektroch., **8**, 592, 1930; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, Журн. физ. хим., **20**, 653, 1946.
4. Н. А. Изгарышев и К. И. Аримова, ДАН, **57**, 1, 45 1947.

* В кислых растворах оксалат кальция оказался несколько растворимым.

О ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ Г. М. ПАНЧЕНКОВА

А. Л. Хейн

В вышедшей в 1947 г. монографии Г. М. Панченкова «Теория вязкости жидкостей» [1] излагается развитая автором книги новая теория вязкости жидкостей. Теория Панченкова была подвергнута правильной (хотя и неполной) критике Дерягиным и Соколовым [2].

Вследствие большого интереса проблемы теория Панченкова заслуживает более внимательного и подробного рассмотрения, которое и является целью этой статьи.

I. Проверка произведенных Панченковым расчетов

Предлагаемое Панченковым уравнение зависимости вязкости жидкостей от температуры и давления имеет следующий вид:

$$\eta = 3\sqrt{6}R \cdot \sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0} \cdot \frac{\rho^{4/3}}{M^{4/3}} \cdot T^{1/2} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)^2}, \qquad (1)$$

где η — коэффициент вязкости, ω — собственный объем молекул в расчете на одну грамм-молекулу, N_0 — число Авогадро, ρ — плотность жидкости, M — молекулярный вес жидкости, R — газовая постоянная, ε — энергия связи молекул.

$\varepsilon = \frac{2\lambda_i^\circ}{\gamma}$, где λ_i° — внутренняя скрытая теплота испарения в вакуум и γ — координационное число.

Очевидно, что проверка этого уравнения должна производиться путем сопоставления теоретически рассчитанных величин вязкости жидкостей с опытными значениями.

Чисто теоретический расчет автор применяет только к двум жидкостям: бензолу и четыреххлористому углероду. Для других жидкостей автор проверяет уравнение (1) путем использования для узкого интервала температур значений $1 = 3\sqrt{6}R \sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0} M^{-4/3}}$ и ε, вычисленных из опытных величин вязкости для двух граничных значений температуры.

Очевидно, что таким путем проверяется не правильность уравнения (1), а только возможность его использования в качестве интерполяционной формулы в пределах данного интервала температур.

Рассмотрим расчеты Панченкова, относящиеся к бензолу и четыреххлористому углероду. Для бензола Панченков принимает значение радиуса молекулы $r = 2{,}6 \cdot 10^{-8}$ см, $\lambda_i^\circ = 7347{,}3 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ и $\gamma = 6$. Из приведенного значения r получаем $\omega = \frac{4}{3}\pi (2{,}6 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 44{,}3$ см^3. В табл. 1 даны по Панченкову (табл. 9 его книги, стр. 86) значения плотности бензола при различных температурах*, экспериментальные значения вязкости $\eta_{\text{эксп}}$ (в пуазах), значения вязкости, вычисленные Панченковым $\eta_{\text{в}}$(П), а также вычисленные им отклонения $\eta_{\text{в}}$(П) от $\eta_{\text{эксп}}$ в процентах, обозначенные $\Delta\eta$%.

В табл. 1 даны также величины вязкости, вычисленные нами по уравнению (1) с использованием указанных выше значений постоянных. Эти величины обозначены $\eta_{\text{в}}$(ист.)

Из табл. 1 видно, что вычисленные по уравнению (1) величины вязкости, при использовании принимаемых Панченковым значений постоянных, отличаются от опытных приблизительно в 30 раз, а не на 20%, как полагает Панченков.

Панченков приводит также значения вязкости бензола, вычисленные на основе значения $r = 2{,}05 \cdot 10^{-8}$ см, полученного из вязкости газа по формуле Сезерленда. Так

---

* В таблицах Панченков обозначает плотность буквой d, но так как в уравнении (1) она обозначена через ρ, мы сохраним это обозначение.

Таблица 1

Бензол C_6H_6

t°C	ρ	$\eta_{экп} \cdot 10^3$	$r_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-8}$ см				$r_2 = 2{,}05 \cdot 10^{-8}$ см			
			$\eta_{в(II)} \cdot 10^3$	$\Delta\eta_{в(II)}$ %	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^3$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{экп}}$	$\eta_{в(II)} \cdot 10^3$	$\Delta\eta_{в(II)}$ %	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^3$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{экп}}$
0	0,90005	9,00	10,78	+19,8	337,8	37,5	6,70	—25,5	210	23,33
10	0,88941	7,57	9,19	+21,3	287,6	38,0	5,72	—24,3	178,8	23,6
20	0,87875	6,47	7,89	+21,8	247,2	38,2	4,90	—24,2	153,7	23,7
30	0,86805	5,61	6,84	+21,9	214,3	38,2	4,25	—24,3	133,2	23,7
40	0,85730	4,92	5,97	+21,4	187,2	38,0	3,72	—24,5	116,4	23,6
50	0,84650	4,36	5,26	+20,4	164,7	37,8	3,27	—25,0	102,4	23,5
60	0,82562	3,89	4,65	+19,5	143,5	36,9	2,83	—27,1	89,2	22,9
70	0,82465	3,50	4,14	+18,3	129,8	37,0	2,58	—26,0	80,7	23,0

как, по уравнению (1), η пропорциональна $\sqrt[3]{\omega^2}$, т. е. r^2, изменение r в отношении $\frac{2{,}05}{2{,}6} = 0{,}80$ должно изменить вычисленные значения η в отношении $0{,}80^2 = 0{,}64$. Приводимые Панченковым значения $\eta_в$ на основе $r = 2{,}05 \cdot 10^{-8}$ см действительно могут быть получены из его первого ряда значений $\eta_в$ умножением на 0,64. Они, таким образом, содержат ту же вычислительную ошибку, что и первый ряд значений.

Для четыреххлористого углерода Панченков также приводит два ряда вычисленных значений вязкости. Первый ряд значений $\eta_в$ отвечает $r = 2{,}69 \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина, как и соответствующая величина для бензола, вычислена Мага из молекулярного объема жидкости при 0° К. Второй ряд значений вычислен Панченковым, принимая $r = 2{,}856 \cdot 10^{-8}$ см. Это значение r, согласно Панченкову, выбрано так, чтобы вычисленные значения наилучшим образом совпадали с экспериментальными. Остальные постоянные имеют, по Панченкову, следующие значения: $\lambda_i^* = 6993{,}6$ кал/моль, $\gamma = 6$.

В табл. 2 приведены вычисленные Панченковым величины, а также вычисленные нами по уравнению (1).

Чисто теоретический расчет константы $A = 3\sqrt{6R} \cdot \sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0}} \cdot M^{-1/6}$ не представляет трудностей, если известна величина собственного объема молекул ω.

Значение ω вычислялось нами из определенного методом Кальете-Матиаса молярного объема жидкостей при 0° К.

Так как при выводе своего уравнения Панченков принимает сферическую форму для молекул, то при проверке правильности этого уравнения мы должны исходить из этой посылки. Для бензола и метилового спирта мы принимаем, следуя Мага, величину поправки на упаковку молекул равной 1/3, считая, что собственный объем одного моля $\omega = \frac{2}{3} V_{T=0}$, где $V_{T=0}$ — найденный способом Кальете-Матиаса объем одной граммолекулы при 0° К. Такую же поправку на упаковку молекул мы принимаем для нормального гептана и пропилового спирта.

Таблица 2

Четыреххлористый углерод CCl_4

$t°$	ρ	$\eta_{эксп} \cdot 10^4$	$r_1 = 2{,}69 \cdot 10^{-8}$ см				$r_2 = 2{,}856 \cdot 10^{-8}$ см			
			$\eta_{в(II)} \cdot 10^4$	$\Delta\eta_{в(II)}$ %	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{эксп}}$	$\eta_{в(II)} \cdot 10^4$	$\Delta\eta_{в(II)}$ %	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{эксп}}$
0,60	1,63140	1,3322	1,151	—13	35,95	27,0	1,296	—2,8	40,525	30,4
7,15	1,61885	1,8984 ?	1,040		32,485	17,1	1,171		36,62	19,2
14,89	1,60395	1,0476	0,9274	—11,4	28,96	27,6	1,044	—0,3	32,647	31,1
21,21	1,59171	0,9517	0,8475	—10,9	26,464	27,8	0,9535	+0,2	29,83	31,3
27,56	1,57936	0,8705	0,7769	—10,8	24,263	27,9	0,8744	+0,4	27,35	31,4
35,21	1,56440	0,7855	0,7021	—10,5	21,925	27,9	0,7902	+0,6	24,716	31,4
42,08	1,55091	0,7198	0,6435	—10,6	20,093	27,9	0,7242	+0,6	22,65	31,4
49,51	1,53625	0,6567	0,5870	—10,5	18,341	27,9	0,6616	+0,7	20,675	31,4
56,29	1,52279	0,6078	0,5419	—10,8	16,927	27,8	0,6099	+0,3	19,081	31,3
62,87	1,50968	0,5659	0,5025	—11,2	15,694	27,7	0,5656	—0,04	17,7	31,2
69,81	1,49562	0,5246	0,4647	—11,4	14,51	27,6	0,5230	—0,3	16,358	31,1
74,16	1,48704	0,5017	0,4436	—11,6	13,794	27,5	0,4993	—0,5	15,55	30,9

В табл. 3 приведены значения теоретически рассчитанных и определенных из опытных величин вязкости и приводимых Панченковым констант A, а также значения величин, используемых при вычислении.

Разница в значениях $A_{теор}$ и $A_{эмп}$ достаточно красноречиво свидетельствует о непригодности применяемого Панченковым метода проверки своего уравнения.

На стр. 87 автор утверждает, что из использованного им значения эмпирически определенной константы $A_{эмп}$ ($\lg A = \bar{6}{,}92119$) получается, что радиус молекулы бензола $r = 2{,}586 \cdot 10^{-8}$ см. Легко, однако, убедиться, что и это утверждение основано на вычислительной ошибке.

В действительности указанное значение $A_{эмп}$ приводит к $r = 4{,}6 \cdot 10^{-9}$ см, т. е. к неприемлемой величине.

Таким образом, при устранении ошибок в вычислениях данные, приводимые Панченковым для подтверждения уравнения (1), в действительности говорят против этого уравнения.

Панченков лишь в одном случае, а именно для расплавленного хлористого натрия, использует величину $\varepsilon_{эмп}$, найденную из опытных значений вязкости по уравнению (1), для вычисления теплоты испарения, значение которой он затем сопоставляет с опытной величиной теплоты испарения.

Таблица 3

Наименование вещества	ρ жидк. при T°	M	ω в $\frac{см^3}{моль}$	$A_{теор}$	$A_{эмп}$ (Панч.)	$\frac{A_{теор}}{A_{эмп}}$ (Панч)
Бензол	1,1777	78,047	44,17	0,000262	0,00000834	31
Метиловый спирт	1,124	32,032	19	0,000335	0,00000719	26,7
Пропиловый спирт	1,19574	60,062	33,48	0,000271	0,00000108	25
Нормальный гептан	0,4680	100,125	71,31	0,000293	0,0000264	11

Согласно Панченкову, для указанной жидкости из данных по вязкости $\varepsilon = 8501$ кал/моль. В соответствии с основными положениями своей теории он принимает $\frac{\gamma}{2} = 5$. Отсюда скрытая теплота испарения равна $5 \cdot 8501 = 42\,505$ кал/моль, что хорошо согласуется с опытным значением 40 810 кал/моль (стр. 96).

Однако правильный расчет ε по опытным значениям вязкости NaCl, приведенным в табл. 25 книги Панченкова (стр. 93), приводит в действительности к величине $\varepsilon = 11\,823$ кал/моль и тогда, согласно предлагаемому Панченковым механизму вязкости жидкостей, скрытая теплота испарения будет равна не 42 508 кал/моль, а $11\,823 \cdot 5 = 59\,115$ кал/моль. Таким образом и здесь Панченковым допущена ошибка в вычислении, по устранении которой согласие теории с опытом исчезает. Ошибка при вычислении ε сделана лишь для NaCl, где величина ε используется в дальнейшем для подтверждения теории. В остальных случаях значения ε (не используемые для такой цели) вычислены Панченковым правильно. Отметим также, что приводимые в табл. 25 Панченкова вычисленные значения вязкости NaCl не отвечают использованному им для демонстрации правильности теории значению $\varepsilon = 8501$ кал/моль. Если принять указываемые Панченковым значения ε и A, то вычисленные величины вязкости примерно в пять раз меньше приведенных в таблице и во столько же раз меньше опытных значений.

II. Сопоставление уравнения Панченкова с опытными данными

В цитированных выше расчетах Панченкова (а также в наших вышеприведенных расчетах, которые отличаются от расчетов Панченкова лишь устранением ошибок в вычислениях) для величины энергии связи молекул ε, определяемой по Панченкову из уравнения

$$\varepsilon = \frac{2\lambda_i^\circ}{\gamma}, \tag{2}$$

для каждой жидкости принималось постоянное значение λ независимо от температуры. В действительности λ_i° значительно меняется с температурой. Панченков указывает, что при расчетах, относящихся к широкому температурному интервалу, необходимо учитывать изменение λ_i° с температурой (стр. 87 его книги). Поэтому представляло интерес проведение более строгого расчета, в котором используется значение λ_i° для той температуры, для которой вычисляется вязкость. Результаты такого рода расчета приводятся ниже.

Значения координационных чисел брались те же, коими пользуется Панченков.

λ_i° (внутренняя скрытая теплота испарения с переходом пара в идеальное состояние) определялось нами следующим образом. Предварительно определялось значение внешней скрытой теплоты испарения λ по уравнению Клузиуса — Клапейрона $\lambda = \Delta v \cdot T \frac{dp}{dT}$, в котором производная от давления по температуре заменялась отношением конечных разностей. Затем внутренняя скрытая теплота испарения λ_i° рассчитывалась по формуле

$$\lambda_i^\circ = \lambda - P(v_п - v_ж) + \frac{31}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_k^2}{P_k \cdot T \cdot v}. \tag{3}$$

Последний член формулы (2) определяет собой величину изменения внутренней энергии пара, подчиняющегося уравнению состояния Бертло

$$\left(P + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$$

при изотермическом изменении его объема от данного значения до $v = \infty$.

В приводимых ниже табл. 4 и 5 приведены результаты этих расчетов для бензола и пропилового спирта.

Опытные данные взяты из работ Халилова [3] и Торпа и Роджера [4].

В приводимых ниже таблицах приняты следующие обозначения:

t° — температура в градусах Цельсия;

ε — энергия связи молекул в калориях гр/моль;

$\eta_{эксп}$ — экспериментальные значения вязкости;

$\eta_{в(ист)}$ — рассчитанные нами по уравнению (1) значения вязкости (с учетом изменения $\lambda^\circ i$ с температурой);

$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{эксп}}$ — отношение рассчитанной теоретически величины вязкости к экспериментальному значению;

λ — внешняя скрытая теплота испарения, вычисленная нами указанным выше способом.

Такого рода расчеты были проведены автором этой статьи также для нормального гептана и метилового спирта.

Таблица 4

Бензол

t°	λ в кал/моль	ε в кал/моль	$\eta_{эксп} \cdot 10^3$ [4]	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^3$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{эксп}}$
0	8 280	2 495,1	900	36 526	38,6
10	8 180	2 483,8	757		
20	8 100	2 451,6	647	24 644	36,0
30	7 985	2 420,9	561		
40	7 860	2 362,2	492	16 052	30,6
50	7 738	2 312,2	436		
60	7 618	2 277,9	389	10 985	26,2
70	7 520	2 241,9	350	9 313	24,6

Таблица 5

Нормальный пропиловый спирт

t°	λ в кал/моль	ε в кал/моль	$\eta_{эксп} \cdot 10^3$ [3]	$\eta_{в(ист)} \cdot 10^3$	$\frac{\eta_{в(ист)}}{\eta_{эксп}}$
20	11 200	4 780	2 237	1 265 700	565,8
40	10 950	4 550	1 391	521 110	374,6
60	10 660	4 330	887,6	240 980	271,5
80	10 300	4 200	634,5	137 580	216,8
90	10 150	4 100	535,5	80 260	149,9
100	9 850	3 980	457	73 610	161

Во всех случаях более строгий расчет, учитывающий изменение λ_i° с температурой не устраняет резкого расхождения результатов вычисления по уравнению (1) с опытными данными.

III. Проверка правильности вывода уравнения (1) из физических посылок теории

Установленное выше полное несоответствие уравнения (1) опытным данным лишь в том случае может рассматриваться как доказательство ошибочности физических представлений, лежащих в основе теории Панченкова, если уравнение (1) правильно выведено из этих представлений.

При выводе своего уравнения Панченков исходит из следующих, составляющих физическую основу его теории, положений:

1. В жидкостях передача количества движения от слоя к слою производится не путем залета молекул одного слоя в другой слой (как это имеет место в газах), а путем установления временной жесткой связи между двумя молекулами соседних слоев, при которой одна молекула (подвижного слоя) теряет количество движения $\frac{mv}{2}$ (где v скорость молекулы подвижного слоя по отношению к молекулам слоя неподвижного), а связавшаяся с ней молекула неподвижного слоя приобретает такое же количество движения.

2. Жесткая связь может установиться только между молекулами, энергия которых меньше или равна энергии связи ε.

3. Такая связь может устанавливаться только при том условии, когда расстояние между молекулами больше равновесного расстояния (r_0), т. е. расстояния, на котором потенциальная энергия взаимодействия этих молекул минимальна.

4. Принимается применимость к жидкостям законов разреженных газов в отношении определения числа столкновений между молекулами и их средней квадратичной скорости.

5. Принимается возможность рассмотрения молекул различных веществ, как молекул со сферической симметрией.

Опираясь на эти посылки, Панченков выводит свое уравнение.

При подсчете частоты осуществления связи между молекулами Панченков принимает, что вероятность для молекулы с данным значением энергии находиться в состоянии отталкивания и в состоянии притяжения — одинакова, так что вероятность осуществления молекулой связи равна $\frac{1}{2}$ вероятности того, что молекула обладает энергией, меньшей ε (см. уравнение (3) на странице 79 книги Панченкова).

Далее, Панченков принимает, что количество молекул N, энергия которых меньше или равна ε, может быть определено из формулы

$$N = N_0\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right), \tag{4}$$

где N_0 — общее количество молекул. Обозначая через τ_1 — время существования связи, а через τ_2 — время, в течение которого связь отсутствует, он пишет

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}. \tag{5}$$

Здесь автор теории вязкости жидкостей допускает непоследовательность.

Выше отмечалось, что, согласно Панченкову, число случаев реализации данной молекулой связи равно половине случаев обладания ею энергией, равной или меньшей ε.

Примем, следуя Панченкову, что число N случаев обладания молекулой энергией меньшей или равной ε при общем числе случаев N_0, дается уравнением (4). Тогда число случаев возможности реализации данной молекулой связи N' определится уравнением

$$N' = \frac{N_0}{2}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right). \tag{6}$$

Соответственно этому, число случаев, когда связь не может реализоваться, будет

$$N_0 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} + \frac{1}{2} N_0\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right). \tag{7}$$

получим

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\frac{1}{2} N_0 \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)}{N_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} + \frac{1}{2} \cdot N_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)} = \frac{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}. \tag{8}$$

Ясно, что в зависимости от того, какое выражение для отношения τ_1 и τ_2—(5) или (8)—использовать, получится совершенно различный результат.

Если следовать за автором в выводе окончательного уравнения и использовать ошибочное соотношение (5), то получим в качестве окончательного результата уравнение Панченкова (1). Равенство (5) соответствует механизму вязкого течения, при котором объединиться могут все молекулы, энергия которых меньше или равна ε.

Таким образом, уравнение (1) является продуктом одновременного использования двух различных и при том физически совершенно несовместимых механизмов вязкого течения жидкостей.

Поэтому оно не может, конечно, претендовать на то, чтобы быть пробным камнем справедливости какого-либо из этих механизмов. Согласие или несогласие уравнения (1) с опытом не может служить критерием правильности физических основ теории Панченкова, поскольку при выводе этого уравнения Панченков изменил физическим основам своей теории.

При использовании вытекающего из физических посылок рассматриваемой теории равенства (8), идя тем же путем, какой применяется Панченковым при выводе уравнения (1), получим окончательное уравнение

$$\eta = 3\sqrt{6R} \cdot \sqrt[3]{\frac{\overline{\omega^2}}{N_0}} \cdot \frac{p^{1/2}}{M^{1/4}} \cdot T^{1/2} \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)^2}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}} \tag{1a}$$

Отличие уравнения (1а) от уравнения Панченкова (1) очевидно. Вязкость по уравнению (1а) получается путем деления вязкости по уравнению Панченкова на $\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}\right)$ в результате чего коренным образом меняется самый характер и вид функциональной зависимости η от T.

Автором этой статьи были проведены расчеты вязкости по уравнению (1а) для тех же веществ, для которых ранее рассчитывалась вязкость по уравнению Панченкова (1).

Оказалось, что устранение непоследовательности в выводе Панченкова, приводящее к замене уравнения (1) уравнением (1а), не приводит к согласованию теории с опытом. Напротив, величины вязкости, рассчитанные по вытекающему из теории Панченкова уравнению (1а), резко расходятся с данными опыта; мало того, предсказываемый этим уравнением характер функциональной связи между вязкостью и температурой совершенно отличен от того, который имеет место на опыте. Для иллюстрации этого положения на рис. 1 и 2 представлена зависимость вязкости пропилового спирта и бензола от температуры по опытным данным и уравнению (1а). Для сравнения на графике приведены также кривые, соответствующие уравнению (1).

IV. Анализ физических основ теории вязкости жидкостей Панченкова

Полная несостоятельность как уравнения (1), так и уравнения (1а) диктует необходимость анализа физических посылок теории.

Основные положения рассматриваемой теории вязкого течения жидкостей были приведены выше. Рассмотрим их более детально.

Утверждение о том, что обмен количеством движения, приводящий к изменению относительной скорости движения соседних слоев, может осуществляться только между молекулами, которые находятся на расстоянии, большем равновесного расстояния r_0, автор теории обосновывает рассуждением, которое содержится на страницах 78 и 79 его монографии.

Суть довода заключается в том, что при $r < r_0$, т. е., когда между молекулами движущегося и неподвижного слоя действуют силы отталкивания, молекула подвижного слоя за время своего взаимодействия с перемещающимися по отношению к ней молекулами неподвижного слоя получает два противоположных по направлению и одинаковых по абсолютной величине импульса, которые взаимно компенсируют друг друга и поэтому в результате всего периода взаимодействия относительная скорость молекулы неподвижного слоя не изменяется.

Однако совершенно очевидно, что точно таким же путем можно доказать невозможность изменения относительной скорости неподвижного слоя и в том случае, когда

молекулы слоя подвижного и неподвижного находятся на расстоянии, большем равновесного расстояния r_0, т. е., когда между ними действуют силы притяжения.

Отсюда логически следует, что если в случае действия сил отталкивания относительная скорость слоев не может измениться, то и при действии сил притяжения это также произойти не может.

Но раз так, то предлагаемый автором монографии механизм вязкого течения отпадает и теория лишается физической основы.

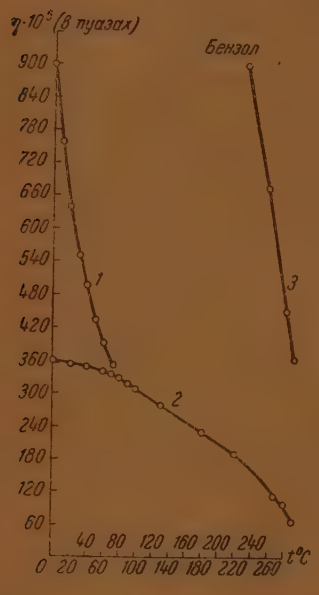


Рис. 1. 1 — $\eta \cdot 10^5$ экспериментальное; 2 — $\eta_{в(ист)} \cdot 10^5$ по уравнению (1а); 3 — $\eta_{в(ист)} \cdot 10^5$ по уравнению (1)

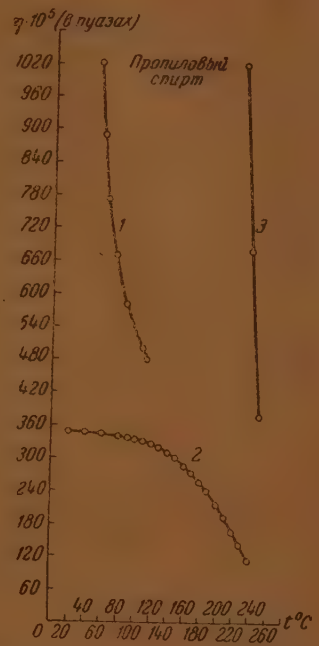


Рис. 2. 1 — $\eta \cdot 10^5$ экспериментальное; 2 — $\eta_{в(ист)} \cdot 10^5$ по уравнению (1а); 3 — $\eta_{в(ист)} \cdot 10^5$ по уравнению (1)

В отношении второй основной физической посылки теории, сводящейся к предположению, что молекулы, имевшие до установления связи скорости 0 и v, начинают после установления связи между ними двигаться со скоростью $v' = \frac{v}{2}$, отметим следующее. Указанное предположение равносильно утверждению, что молекулы сталкиваются как совершенно неупругие шары. Неупругое столкновение связано с потерей живой силы. Из изложения Панченкова не ясно, в какие формы энергии переходит потерянная кинетическая энергия.

В дополнение к сказанному отметим, что так как приводимое Панченковым уравнение для вязкости смесей является тем же неверно выведенным из ошибочной теории уравнением (1), в которое лишь вместо энергии связи индивидуального вещества подставлена энергия связи смеси, то ясно, что оно в такой же мере несостоятельно, как и уравнение (1).

Выводы

1. Заключение Панченкова о согласии предложенного им уравнения для вязкости жидкостей [уравнение (1)] с опытными данными основано на ошибках вычислительного характера. При устранении обнаруженных нами ошибок выясняется, что предсказываемые уравнением Панченкова величины вязкости превышают опытные в десятки раз. Более точный расчет по уравнению (1), учитывающий изменение энергии связи молекул с температурой, не улучшает согласия уравнения с опытом.

2. Согласие с опытом теоретически вычисленного значения скрытой теплоты испарения для NaCl основано также на вычислительной ошибке.

3. Предлагаемое Панченковым уравнение (1) для вязкости жидкостей выведено

им неверно из собственных физических посылок. Вытекающее в действительности из этих физических посылок уравнение (1а) не соответствует данным опыта.

4. Физические основы теории несостоятельны. Если провести метод рассмотрения автора последовательно, он приводит к выводу, что жидкости должны быть вообще лишены вязкости.

5. Предлагаемое Панченковым уравнение для зависимости вязкости жидких смесей от температуры, являющееся модификацией уравнения (1), так же несостоятельно, как и это последнее.

Поступила
11.VI.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат. М.— Л., 1947.
2. Б. В. Дерягин и Н. Д. Соколов, Советская книга, 8, 1947.
3. Х. Халилов, Вязкость жидкостей и насыщенных паров при высоких температурах и давлениях. ЖЭТФ, 3, 1939.
4. T. E. Thorpe a. I. W. Rodger, Phil. Trans. Roy. Soc., London. A 185, 397, 1894.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXII ТОМУ ЗА 1948 г.

Апельбаум Л. и **Темкин М.** Окисление аммиака на сетках из платины и платинородиевого сплава. I. 179. II. 195
Арбузов Б. А. и **Виноградова В. С.** Парахор и структура эфиров борной кислоты. 303
Арон Я. Б. и **Павлова М. В.** Капиллярные явления в каплях. 1251
Арон Я. Б. и **Френкель Я. И.** К вопросу об устойчивости полимолекулярных пленок. I. 1246
Артемович В. С., см. Ипатьев В. В.
Афанасьев Б. Н. Об окислительно-восстановительном потенциале хлорамина и механизме окисления им. 499

Багдасарьян Х. С. Фотополимеризация виниловых соединений. III. 1181
Багоцкий В. С. К теории концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде. II. 1466.
Барвинок М. С. Спектрофотометрическое исследование кобальто(II)-галогенидных комплексов. 1100
Бартенев Г. М. Аномальные явления вблизи точек плавления. 587
Беляев А. Ф. Температура кипения и теплота испарения некоторых вторичных взрывчатых веществ. 91
Бергман А. Г., см. Дергунов Е. П.
Беренблюм Л. С., см. Делимарский Ю. К.
Беринг Б. П. и **Серпинский В. В.** Адсорбция паров на кристаллических адсорбентах. 1058.
Блюменфельд Л. А. Интерпретация спектра поглощения нафталина и спектра поглощения дипроизводных нафталина. 1419
Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. М., Дзисько В. А., Древинг В. П., Киселев А. В., и **Лихачева О. А.** Влияние условий приготовления на структуру силикагеля. 603
Борисова М. С., см. Боресков Г. К.
Борисова Т. И., см. Раков А. А.
Борисова Т. И., Эршлер Б. В. и **Фрумкин А. Н.** Определение нулевых точек твердых металлов по измерениям емкости двойного слоя. 925
Борк А. Х. Свойства каталитических активных поверхностей на основании кинетики мономолекулярных реакций. 1385
Борк А. Х. и **Маркова О. А.** Зависимость относительных адсорбционных коэффициентов от температуры и от величины и природы поверхности катализатора. 1381
Брауде Г. и **Брунс Б.** Кинетика и механизм каталитического гидрирования окиси углерода. II. 487
Брауде Г., Шурмовская Н. и **Брунс Б.** Кинетика и механизм каталитического гидрирования окиси углерода. I. 483
Брегер А. Х. Правило Этвеша и поверхностное сгущение теплоемкости электронного газа. 920
Брегер А. Х., Жуховицкий А. А. К теории поверхностного натяжения металлов. 757
Брунс Б., см. Брауде Г.
Брунс Б., см. Глуховская Л.
Бресткин В. С., см. Ипатьев В. В.

Ваграмян А. Т. Новый метод исследования поляризационных кривых. 217
Ваграмян А. Т. Периодические явления при электроосаждении металлов. 1496
Вартанян А. Т. Полупроводниковые свойства органических красителей. I. 769
Варшавский Я. М. и **Шатенштейн А. И.** Спектры поглощения растворов нитро- и полинитрофенолов в безводном гидразине. 475.
Варшавский Я. М., см. Шатенштейн А. И.
Васенко Е. Н. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. II. 999
Веселовский В. И. Механизм фотоэлектрохимических процессов на $Ag \cdot Ag_2O$-электроде. 1302
Веселовский В. И. Сенсибилизационный механизм фотоэлектрохимического процесса на $Zn \cdot ZnO$-электроде. 1427
Виноградова В. С. см. Арбузов Б. А.
Воеводский В. В. К вопросу об ускорении медленной реакции окисления водорода парами воды. 457
Воеводский В. В., Тальрозе В. Л. Влияние добавок воды и размеров реакционного сосуда на второй предел воспламенения смеси водорода с кислородом. 1192
Волкова З. В. Сепарация твердых тел в поле тяжести в подвижной и неподвижной среде. 885
Волкова З. В. Флотируемость твердых тел и флотационное соответствие. 121
Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория промотирования и отравления ионных катализаторов. 311
Воронков М. Г. Поверхностное натяжение и парахоры винилалкиловых эфиров. 975

Гапон Е. Н. Теплота гидратации ионов щелочных металлов и галогенов. 233
Гапон Е. Н. и **Гапон Т. Б.** Хроматографическая обменная адсорбция ионов. I. 859; II. 979
Гликман Т. С., Даин Б. Я., Куцая Б. Ф. Фотохимические реакции окисления—

восстановления в растворах электролитов. 906
Глуховская Л. и **Брунс Б.** Образование гидратов двуокиси марганца при каталитическом окислении водорода. 793
Годнев И., Морозов В. Термодинамические функции окиси этилена. 801
Голубев А. И. Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов. 591
Гольберт К. А., см. Лесохина Г. Ф.
Гольданский В. И. Зависимость скорости гетерогенной каталитической реакции от количества катализатора. 1374
Гопштейн Н. М. I. Упрощенный метод расчета частот колебаний углеродной цепочки. 3. II. Приближенное вычисление частот колебаний спиртов, эфиров и аминов. 11
Горбунова К. М. и **Жукова А. И.** Осциллографическое исследование потенциала катода при росте нитевидного кристалла серебра. 1097
Горбунова К. М. и **Ивановская П. В.** Толщина элементарных слоев роста на грани кристаллов по данным микроинтерферометрических измерений. 1039
Гохштен Я. П. О диффузии электролитов и методика вычислений коэффициента диффузии ионов, составляющих соль. 871
Грагеров И. П., см. Юрьев Ю. К.
Грановская А. и **Любимов А.** Измерение малых давлений пара при высоких температурах I. 103. II. 527

Давыдов А. С. Учет неортогональности волновых функций в методе молекулярных орбит. 1290
Даин Б. Я., см. Гликман Т. С.
Даниель-Бек В. С. О поляризации пористых электродов. I. 697
Данилов В. И. и **Каменецкая Д. С.** О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах. 69
Данков П. Д. и **Шишаков Н. А.** Электронографическое исследование кристаллов железа. 956
Девятых Г. Г., Памфилов А. В., Старобинец Г. Л. Адсорбционные слои в неводных системах. II. 1072
Девятых Г. Г., см. Старобинец Г. Л.
Делимарский Ю. К., Скобец Е. М., Берендюк Л. С. Полярографическое определение потенциалов разложения фторидов металлов в расплавленном $AlCl_3$ — NaCl как растворителе. 1108
Дергунов Е. П. и **Бергман А. Г.** Комплексообразование и твердые растворы в тройной системе фторидов калия, рубидия и магния. 625
Джигит О. М., см. Боресков Г. К.
Джигит О. М., Киселев А. В., Терехова М. Г. и **Щербакова К. Д.** Адсорбционные свойства и структура адсорбентов. II. 107
Дзиско В. А., см. Боресков Г. К.
Древинг В. П., см. Боресков Г. К.
Дубинин М. М. и **Тимофеев Д. П.** Адсорбируемость и физико-химические свойства парообразных веществ. II. 133
Дыхно Н. М. и **Шатенштейн А. И.** Спектры поглощения и электропроводность растворов нитро- и полинитрофенолов в жидком аммиаке. 461
Дяткина М. Е. О количественном соответствии методов молекулярных орбит и валентных структур. 275
Дяткина М. Энергия возбуждения систем с сопряженными двойными связями и гетероатомами. 549
Дяткина М., см. Самойлов С.

Есин О. Влияние кремнекислоты на равновесие жидкого железа с простейшими основными шлаками. 617
Ефремова Г. Д., см. Кричевский И. Р.

Жданов Г. С., см. Звонкова З. В.
Жданов Г. С., см. Севастьянов Н. Г.
Жукова А. И., см. Горбунова К. М.
Жуховицкий А. А., см. Брегер А. Х.
Жуховицкий А. А., см. Лесохина Г. Ф.

Зарембо К. С. и **Зельдович Я. Б.** Исследование структуры бунзеновского пламени. 427
Звонкова З. В. и **Жданов Г. С.** Кристаллическая структура; Ag_1NO_{11}. 1284
Здановский А. Б. Новый метод расчета растворимостей электролитов в многокомпонентных системах. I. 1478. II. 1486
Зельдович Я. Б. К теории распространения пламени. 27
Зельдович Я. Б., см. Зарембо К. С.
Зоузолкова З., см. Шушунов В. А.

Ивановская П. В., см. Горбунова К. М.
Ивановская Т., Мочан И. Диссоциация водорода на чистом и торированном вольфраме. 439
Иордан Е. Ф., см. Карпачев С. В.
Ипатьев В. В., Теодорович В. П., Бресткин А. П., Артемович В. С. Исследование в области сверхвысоких давлений. I. 833

Кабанов Б. Н., см. Розенцвейг С. А.
Кабанов Б. Н., см. Сивер Ю. Г.
Каган М. Я. см. Фальковский В. Б.
Каменецкая Д. С. Зависимость типа диаграмм состояния бинарных сплавов от молекулярного взаимодействия. 81
Каневский Е. А. К теории электродного потенциала. 1397
Каменецкая Д. С., см. Данилов В. И.
Капустинский А. Ф. Ответ на статью М. И. Темкина. 761.
Капустинский А. Ф. и **Яцимирский К. Б.** Энтропия ионов в кристалле и растворимость солей. 1271
Кармилова Л., см. Кондратьев В.
Карпачев С. В., Кочергин В. П. и **Иордан Е. Ф.** Исследование электрокапиллярных явлений на амальгамах олова и висмута. 521
Киреев В. А. Применимость аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений. 847
Киселев А. В., см. Боресков Г. К.
Киселев А. В., см. Джигит О. М.

Киселев А. В., Микос Н. Н. Определение поверхности адсорбционной пленки на пористых адсорбентах. 1043
Классен В. И. Влияние на флотацию минералов газов, выделяющихся из раствора. 991
Кобозев Н. И. О некоторых правильностях в энергии химической связи. 1002
Кобозев Н. И. и Монбланова В. В. Письмо в редакцию. 1511.
Ковпер М. А. О валентных состояниях атома углерода. 129
Кондратьев В., Кармилова Л. и Кондратьев Е. О механизме холоднопламенного горения. 561
Кондратьева Е., см. Кондратьев В.
Копенко А., см. Товбин М.
Коршунов И. А., см. Щенникова М. К.
Кочергин В. П., см. Карпачев С. В.
Кричевский П. Р., Ефремова Г. Д. Фазовые и объемные соотношения в системе жидкость-газ при высоких давлениях. 1116
Крюкова А., см. Лошкарев М.
Курбангалина Р. Х. Предельные диаметры устойчивой детонации смеси перекиси водорода с метиловым спиртом и хлорной кислоты с этиловым спиртом. 49
Куцая Б. Ф., см. Гликман Т. С.

Лазерко Г. А., см. Старобинец Г. Л.
Лапидус Б. Л., см. Пинскер З. Г.
Лебедев Н. Н. О механизме каталитического действия хлористого алюминия. 1505
Лебедь П. И. Влияние электролитов на высаливание амилового спирта. 387
Левич В. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. I. 575; II. 711; III. 721
Леонтьева А.А. Исследование линейной скорости кристаллизации в системе альбит — анортит — диопсид. 1205
Лесник А. Г. О направленных валентностях. 541
Лесохина Г. Ф., Гольберт К. А., Жуховицкий А. А. Адсорбция из растворов на пористых адсорбентах. 363
Лесохина Г. Ф., Гольберт К. А., Жуховицкий А. А. Адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидкостей. 968
Лесохина Г. Ф., Подуровская О. М., Гольберт К. А. Адсорбция смеси паров на пористых адсорбентах. 961
Лихачева О. А., см. Боресков Г. К.
Лошкарев М., Крюкова А. Влияние концентрации поверхностно-активных веществ на предельный ток при катодном осаждении олова. 815
Лошкарев М. и Крюкова А. О природе низкого предельного тока при разряде ионов олова. 805
Луфт Б. Д., см. Уразовский С. С.
Любимов А., см. Грановская А.

Маркевич А. М. Роль поверхности в термической реакции хлора с водородом. 951
Маркова О. А., см. Борк А. Х.
Медведев С. С., см. Хомиковский П.
Мейман Н. Н. К теории концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде. I. 1454.
Микос Н. Н., см. Киселев А. В.
Монбланова В. В., см. Кобозев Н. И.
Морозов В., см. Годнев И.
Мочан И., см. Ивановская Т.

Палбандян А. Б. К механизму фотохимического окисления метана. 1443
Паумов А. И. Кинетика каталитической изомеризации окиси этилена в ацетальдегид. 797
Нейман М. Б. и **Рубина Х. М.** Исследование условий воспламенения газовых смесей. XVIII. 171
Нейман М. Б., Рубина Х. М. и **Шноль Р. Б.** Исследование условий воспламенения газовых смесей. XIX. 641; XX. 647
Нейман М. Б. и **Шушунов В. А.** Кинетический метод физико-химического анализа. II. 145; IV 161
Никитин Л. В. Звукоэлектрохимические явления. 1090

Ормонт Б. Ф. Химическое соединение и фазы постоянного и переменного состава. 1406

Павлова М. В., см. Арон Я. Б.
Палатник Л. С., см. Уразовский С. С.
Палевская С. Д., см. Рысс И. Г.
Памфилов А. В., см. Девятых Г. Г.
Памфилов А. В., см. Старобинец Г. Л.
Панченков Г. М. Кинетика газовых химических реакций в потоке. 209
Панченков Г. М. Ответ на статью А. Т. Стромберга. «К вопросу о теории вязкости жидкостей» (дискуссия). 1149
Пинскер З. Г., Лапидус Б. Л. и **Татаринова Л. И.** Электрографическое исследование структуры каолинита. 1017
Плесков В. А. Электродные потенциалы в ацетонитриле. 351
Погорелый А. Д. Термическая диссоциация сульфидов цинка и кадмия. 731
Подуровская О. М., см. Лесохина Г. Ф.
Позиер Е. Трехкомпонентные водные растворы, насыщенные смешанными кристаллами солей, весьма разбавленные в отношении одного из компонентов. 637
Полоцкий И. Г. О люминесценции жидкостей в ультразвуковом поле. 787
Попова Т. А. О возможности критерия для распознования типов кристаллизации. 261
Попова Т. А. Опыт построения изотерм в конденсированных системах. 255
Поспехов Д. А. К вопросу о связи между вязкостью и электропроводностью в растворах солей. 59
Предводителев А. С. О некоторых инвариантных количествах в теории теплопроводности и вязкости жидкостей. 339
Протасов П. Н., см. Харин А. Н.
Пугачевич П. П., см. Семенченко В. К.
Пуцейко Е. Фотоэлектрическая чувствительность фотографических сенсибилизаторов. 1172

Раков А. А., Борисова Т. И., Эршлер Б. В. О двойном ионном слое на окисленном металле. 1390
Рогинский С. З. Блокировка катализаторов при согласованном размешении контактного яда. 669
Рогинский С. З. Отравление катализаторов блокировкой. 655
Рогинский С. З. и Целинская Т. Ф. Экспериментальная проверка теории пересыщения. III. 1360
Розенталь К. И. и Эршлер Б.В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. 1344
Розенцвейг С. А., Кабанов Б. Н. Пассивация железа и катодное восстановление гидрата закиси железа. 1214
Розенцвейг С. А., Кабанов Б. Н. Перенапряжение водорода на порошковом железном электроде. 513
Рубина Х. М., см. Нейман М. Б.
Рыскина С. И. Расчет частот и интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул. II. 21
Рысс И. Г., Слуцкая М. М. и Палевская С. Д. О равновесии образования тетрафторборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот. 1322

Садовникова Е. А., см. Фоменко А. С.
Самарин А. М., Шварцман Л. А. Кинетика выгорания марганца кремния и серы из расплавленного железа. 565
Самойлов С. и Дяткина М. К вопросу о конфигурации полифенолов и трифенилметила. 1294
Севастьянов Н. Г., Жданов Г. С., Уманский М. М. Кристаллическое строение динитронафталинов. III. 1153
Семенченко В. К. и Пугачевич П. П. Растворимость металлов и обобщенный момент. 495
Семенченко В. К. и Шахпаронов М. И., Проверка общего уравнения растворимости. I. 243; II. 1256
Серпинский В. В., см. Веринг В. П.
Сивер Ю. Г. и Кабанов Б. Н. О величине предельного тока на вращающемся электроде. 53
Скобец Е. М., см. Делимарский Ю. К.
Слуцкая М. М., см. Рысс И. Г.
Сляднев М. И., см. Шилов Е. А.
Смирнов М. Контактная разность потенциалов между ртутью и амальгамой кадмия. 349
Соколов В. А. Вид кривой растворимости вблизи точки превращения твердого вещества. 633
Старобинец Г. Л., см. Девятых Г. Г.
Старобинец Г. Л., Памфилов А. В., Девятых Г. Г., Лазерко Г. А. Адсорбционные слои в неводных системах. 1240
Стромберг А. В. К вопросу о теории вязкости жидкостей (дискуссия). 1146
Сыркин Я. К., см. Шидловская А. Н.

Тальрозе В. Л., см. Воеводский В. В.
Татаринова Л. И., см. Пинскер З. Г.
Татевский В. М., см. Юрьев Ю. К.
Темкин М. И. О статье А. Ф. Капустинского, И. А. Маколкина и Л. И. Кри-
шталика «Химическое сродство селена к водороду и энергетика элементов шестой группы системы Менделеева». 759. 761
Темкин М. Энергия активации разряда ионов водорода. 1031
Темкин М., см. Апельбаум Л.
Теодорович В. П., см. Ипатьев В. В.
Терехова М. Г., см. Джигит О. М.
Тимонова М. А., см. Томашев Н. Д.
Тимофеев Д. П., см. Дубинин М. М.
Товбин М. и Коненко А. Кинетика нестационарных гетерогенных процессов. I. 1331
Товбин М. и Шлосберг Е. Влияние мономолекулярных слоев на скорость испарения растворов. 379
Томашев Н. Д. и Тимонова М. А. Электрохимическое исследование процессов коррозии металлов в растворах этиленгликоля. 221
Трапезникова О. Н. Оптический метод исследования процессов, происходящих при растяжении пленок полистирола и определение фото-эластической константы. 395
Трифонов Н. А., Усть-Качинцев В. Ф. Электропроводность системы пиридин — вода. 747
Троицкий Г. В. О спектрах поглощения полиенов. 1164

Удовенко В. В., Фрид Ц. Б. О теплотах испарения бинарных смесей. I. 1126. II. 1135. III. 1263
Уманский М. М., см. Севастьянов Н. Г.
Уразовский С. С. и Луфт Б. Д. О металлизации жидкого селена. 409
Уразовский С. С., Палатник Л. С., Луфт В. Д. О механизме металлизации стеклообразного селена в азотсодержащих соединениях. 1034
Уразовский С. С. и Щербаков И. А. О молекулярной полиморфии. I. 417
Усть-Качинцев В. Ф., см. Трифонов Н. А.

Фальковский В. Б., Каган М. Я. Кинетика гомогенного распада ацетона до кетена в присутствии водяного пара. 445
Фоменко А. С. и Садовникова Е. А. Стабильность водородных атомов в свободном трифенилметиле. 423
Френкель Я. И. К теории поверхностного натяжения металлов. 753
Френкель Я. И., см. Арон Я. Б.
Фрид Ц. Б., см. Удовенко В. В.
Фрумкин А. Н., см. Борисова Т. И.

Харин А. Н. и Протасов П. Н. Поглощение веществ зерненым углем из тока раствора. 1219
Хейн А. Л. О теории вязкости жидкостей Панченкова. 1513
Хитрин Л. Н. Влияние давления на скорость распространения пламени окиси углерода. 823
Хомиковский П. и Медведев С. Механизм эмульсионной полимеризации. I. 1027

Целинская Т. Ф., см. Рогинский С. З.

Чирков Н. М. и Энтелис С. Г. Различия в формальной кинетике высоко- и низкотемпературного окисления этана. 930

Шатенштейн А. И. и Варшавский Я. М. Спектры поглощения растворов ароматических нитросоединений в растворителях с подвижным атомом водорода. 529

Шатенштейн А. И., см. Варшавский Я. М.

Шатенштейн А. И., см. Дыхно Н. М.

Шахпаронов М. И., см. Семенченко В. К.

Шварцман Л. А., см. Самарин А. М.

Шидловская А. Н. и Сыркин Я. К. Диэлектрическая поляризация бинарных систем. 913

Шилов Е. А. и Сляднев А. П. Кинетика и механизм реакций активного хлора с органическими соединениями. VII. 1312

Шишаков Н. А. О текстуре кристаллов, γ-$Fe_2O_3.H_2O$, возникающих при коррозии железа. 953

Шишаков Н. А. см. Данков П. Д.

Шишкина Н. Н. Окислительно-восстановительный потенциал проявителя и скорость проявления при различных температурах. 331

Шлосберг Е., см. Товбин М.

Шляпников Ю. А., см. Шушунов В. А.

Шноль Р. Б., см. Нейман М. Б.

Шорыгин П. П. Исследование спектров комбинационного рассеяния производных нафталина. 897

Шорыгин П. П. Спектры комбинационного рассеяния и особенности строения ароматических соединений. 1408

Штандель А. Е. Явление отставания возбуждения внутренних степеней свободы при химических реакциях. 289

Шурмовская Н., см. Брауде Г.

Шушунов В. А. и Зоуголкова З. Кинетический метод физико-химического анализа. V. 167

Шушунов В. А., см. Нейман М. Б.

Шушунов В. А. и Шляпников Ю. А. Кинетический метод физико-химического анализа. III. 157

Щепникова М. К. и Коршунов И. А. Восстановление пиридина, хинолина и его производных на ртутном капельном электроде. 503

Щербаков И. А., см. Уразовский С. С.

Щербакова К. Д., см. Джигит О. М.

Энтелис С. Г., см. Чирков Н. М.

Эршлер Б. В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. I. 683

Эршлер Б. В., см. Борисова Т. И.

Эршлер Б. В., см. Раков А. А.

Эршлер Б. В., см. Розенталь К. И.

Юрьев Ю. К., Татевский В. М. и Грагеров И. П. Спектры комбинационного рассеяния тиофэна и его гомологов. 783

Ярославский Г. Применение метода дифференциальных спектров в близкой инфракрасной области для обнаружения междумолекулярного взаимодействия некоторых ароматических соединений. 265

Яцимирский К. Б., см. Капустинский А. Ф.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXII ТОМУ ЗА 1948 г.

АДСОРБЕНТЫ кристаллические, адсорбция паров, 1058
АДСОРБИРУЕМОСТЬ и физико-химические свойства парообразных веществ. II. 133
АДСОРБЦИОННАЯ пленка, определение поверхности. 1043
АДСОРБЦИОННЫЕ коэффициенты. 1381
АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ в неводных системах. II. 1072, 1240
АДСОРБЦИЯ зернеными углем из тока раствора. 1219
АДСОРБЦИЯ из растворов активным углем. 107
АДСОРБЦИЯ из растворов на пористых адсорбентах. 363
АДСОРБЦИЯ из растворов ограниченно растворимых жидкостей. 968
АДСОРБЦИЯ смеси паров на пористых адсорбентах. 961
АКТИВНОСТИ коэффициенты хлоридов калия, рубидия и цезия в формамиде. 999
АММИАК окисление на сетках из платины и платинородиевого сплава. I. 179, II. 195

БОРНАЯ кислота, парахор и структура эфиров. 303

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ смеси водорода с кислородом, влияние добавок воды. 1192
ВАЛЕНТНОСТИ направленные. 541
ВЗРЫВЧАТЫЕ вещества вторичные, температура кипения и теплота испарения их. 91
ВИСМУТ, измерение малых давлений пара при высокой температуре. 103
ВОДОРОД, диссоциация на вольфраме. 439
ВОДОРОД, образование атомов и возбужденных молекул на катодах (дискуссия) 1511
ВОДОРОД, ускорение реакции окисления парами воды. 457
ВОДОРОДА ионы, энергия активации разряда. 1081
ВОДОРОДА, каталитическое окисление. 793
ВОДОРОДА, перенапряжение. 513
ВОДОРОДНЫЕ атомы, стабильность их в свободном трифенилметане. 423
ВОСПЛАМЕНЕНИЕ газовых смесей. XVIII 171
ВЯЗКОСТЬ жидкостей. 1146, 1513
— — теория. 339

ГИДРАТАЦИЯ ионов щелочных металлов. 233
ГИДРИРОВАНИЕ каталитическое в жидкой фазе. 1374
ГОРЕНИЕ, холоднопламенное. 561

ДВОЙНОЙ ионный слой на окисленном металле. 1930
ДЕТОНАЦИЯ смеси перекиси водорода с метиловым спиртом и хлорной кислоты с этиловым спиртом. 49
ДИССОЦИАЦИЯ, термическая, сульфидов цинка и кадмия. 731
ДИФФУЗИИ, коэффициенты, ионов 871

ЖЕЛЕЗО, величина кристаллов и оксидной пленки на них. 956
ЖЕЛЕЗО жидкое, равновесие с шлаками. 617
ЖЕЛЕЗО, пассивация 1214

ЗВУКОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ явления 1019

КАПИЛЛЯРНЫЕ явления в каплях. 1251
КАТАЛИЗАТОРЫ, блокировка при согласованном размещении контактного яда. 669
— —, отравление блокировкой 655
КАТАЛИЗАТОРЫ ионные, электронная теория промотирования и отравления. 311
КАТАЛИЗАТОРЫ металлические, приготовление из их окислов I. 483. II. 487
КАТАЛИТИЧЕСКИ активные поверхности. 1385
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ действие хлористого алюминия. 1505
КАТОДА потенциал, при росте кристалла серебра. 1097
КИНЕТИКА абсорбция кислорода водой. 1331
КИНЕТИКА выгорания марганца, кремния и серы из расплавленного железа. 565
КИНЕТИКА газовых химических реакций в потоке. 209
КИНЕТИКА гомогенного распада ацетона до кетена. 445
КИНЕТИКА диффузионная, гетерогенных реакций. I. 575
КИНЕТИКА каталитической изомеризации окиси этилена и ацетальдегид. 797
КИНЕТИКА и механизм реакций активного хлора с органическими соединениями. VII. 1312
КИНЕТИКА реакции окисления этана. 930
КИНЕТИКА электродных реакций. II. 1344
КОБАЛЬТО (II)-галогенидных комплексов. Исследование. 1100
КОРРОЗИЯ железа, текстура кристаллов γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. 953
КОРРОЗИЯ, интеркристаллитная алюминиевых сплавов. 591

КОРРОЗИЯ металлов, электрохимическое исследование в растворах этиленгликоля. 221
КРАСИТЕЛИ органические. 769
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, распознавание типов. 261
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ системы альбит — анортит — диопсид. 1205
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ структура Ag_7NO_{11} 1284
КРИСТАЛЛЫ 1,5-динитронафталина, строение. 1153
КРИСТАЛЛЫ, толщина элементарных слоев роста. 1039

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ жидкостей в ультразвуковом поле. 787

МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫЕ взаимодействия, обнаружение методом дифференциальных спектров. 265
МЕТАЛЛЫ, поверхностное натяжение (дискуссия). 753, 757
МЕТАЛЛЫ, растворимость и обобщенный момент. 495
МЕТАЛЛЫ ТВЕРДЫЕ, определение нулевых точек. 925
МЕТАЛЛЫ, электроосаждение. 1496
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ орбиты, метод 1290
— — соответствие с методом валентных структур. 275

НАФТАЛИНА производные, спектры комбинационного рассеяния. 897

ОЛОВА ионы, предельные токи при разряде. 805
ОЛОВО, катодное осаждение. 815

ПАР, измерение малых давлений. II. 527
ПЕРЕСЫЩЕНИЯ, теория. 360
ПЛАВЛЕНИЯ, точки, аномальные явления вблизи них. 587
ПЛАМЯ бунзеновское, структура. 427
ПЛАМЯ, теория распространения. 27
ПЛЕНКИ полистирола, фото-эластическая константа. 395
ПОВЕРХНОСТНОЕ давление масляных полислоев. 1246
ПОВЕРХНОСТНОЕ натяжение и парахоры винилалкиловых эфиров. 975
ПОВЕРХНОСТНОЕ натяжение металлов. 753, 757
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ молекулярная, монохлоруксусной кислоты. 417
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, эмульсионная винилцианида. 1027
ПОЛИФЕНОЛЫ, конфигурации. 1294
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ, метод исследования. 217
ПОЛЯРИЗАЦИЯ диэлектрическая, бинарных систем. 913
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ определение потенциалов разложения флоридов металлов. 1108
ПОТЕНЦИАЛ окислительно-восстановительный хлорамина. 499
ПОТЕНЦИАЛ электродный, абсолютный. 1, 7
ПОТЕНЦИАЛЫ, контактные. 349
ПОТЕНЦИАЛЫ электродные в ацетононитриле. 351
ПРОЯВИТЕЛИ, окислительно-восстановительный потенциал. 331

РАВНОВЕСИЕ между жидкой и паровой фазами в системе водород — бензол. 833
РАВНОВЕСИЕ фаз бинарных систем, влияние молекулярного взаимодействия. 69
РАСТВОРЫ СОЛЕЙ, связь между вязкостью и электропроводностью. 59
РАСТВОРИМОСТЬ, кривая растворимости вблизи точки превращения твердого вещества. 633
РАСТВОРИМОСТЬ, проверка общего уравнения. I. 243; II. 1256
РАСТВОРИМОСТЬ солей и энтропия ионов в кристалле. 1271
РАСТВОРЫ, скорость испарения. 379
РАСТВОРЫ твердые в тройной системе фторидов калия, рубидия и магния. 625
РАСТВОРЫ трехкомпонентные водные, насыщенные смешанными кристаллами солей. 637

СЕЛЕН жидкий, металлизация. 409
СЕЛЕН стеклообразный, металлизация. 1034
СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ фотографические, фотоэлектрическая чувствительность. 1172
СИЛИКАГЕЛЬ, влияние условий приготовления на структуру. 603
СИСТЕМЫ жидкость — газ при высоких давлениях. 1116
СИСТЕМЫ конденсированные, построение изотерм. 261
СМЕСИ бинарные, теплота испарения. I. 1126; II. 1135; III. 1263
СПЕКТРЫ комбинационного рассеяния ароматических соединений. 1408
— — производных нафталина. 897
— — тиофана и его гомологов. 783
СПЕКТРЫ поглощения нафталина и его производных. 1419
СПЕКТРЫ поглощения нитро- и полинитрофенолов в жидком аммиаке. 461
— — в безводном гидразине. 475
СПЕКТРЫ поглощения полиенов. 1164
СПЕКТРЫ поглощения растворов ароматических нитросоединений. 529
СПЕКТРЫ поглощения растворов перхлората железа в этиловом спирте. 903
СПЛАВЫ бинарные, зависимость типа диаграмм состояния от молекулярного взаимодействия. 81
СРОДСТВО химическое селена к водороду (дискуссия). 759, 761, 763
СТЕПЕНИ свободы, внутренние. Отставание возбуждения при химических реакциях. 289

ТВЕРДЫЕ тела, сепарация. 885
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ жидкостей, теория. 339
ТЕТРАФТОРБОРНАЯ кислота, равновесие образования. 1322
ТИОФАН спектры комбинационного рассеяния. 783

УГЛЕРОД, валентные состояния атома. 129
УГЛЕРОДА окись, скорость распространения пламени. 823

ФАЗОВЫЙ состав химических соединений. 1406
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ анализ. Кинетический метод. Реакция с парами бромистого этила:
1 оловянно-натриевых сплавов. 145
2 тройных сплавов Na — Pb — Mg. 157
3— — Na — Pb — K. 161
— — Реакция окисления бинарных органических систем. 167
ФЛОТАЦИЯ минералов, влияние газов, выделяющихся из раствора. 991
ФЛОТИРУЕМОСТЬ твердых тел. 121
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ метилакрилата. 1181
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ окисление метана. 1443
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ процессы на Ag·Ag·O-электроде. 1302
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО процесса сенсибилизационный механизм на Zn ZnO-электроде 1427

ХЛОР, реакция с водородом. 941
ХЛОРИСТЫЙ алюминий, механизм каталитического действия. 1505
«**ХОЛОДНЫЕ ПЛАМЕНА**» область распространения. 641
— — скорость распространения. 647
ХРОМАТОГРАММЫ обменно-ионные. 859, 979

ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЙ, расчет углеродной цепочки. 3
— — расчет для спиртов, эфиров и аминов. 11
— — расчет и интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул. 21
ЭЛЕКТРОД вращающийся, величина предельного тока. 53
ЭЛЕКТРОД железный порошковый, перенапряжение водорода на нем. 513
ЭЛЕКТРОД пористый, распределение тока и потенциала внутри него. 697
ЭЛЕКТРОД ртутный капельный, восстановление на нем пиридина, хинолина и его производных. 503
ЭЛЕКТРОД ртутный, капельный, теория концентрационной поляризации. I. 1454. II. 1466
ЭЛЕКТРОДНЫЙ потенциал, теория. 1397
ЭЛЕКТРОДЫ обратимые, поляризация слабыми переменными токами. 683
ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ явления на амальгаме олова и висмута. 521
ЭЛЕКТРОЛИТЫ, высаливающее действие. 387
ЭЛЕКТРОЛИТЫ, расчет растворимостей. I. 1478. II. 1486
ЭЛЕКТРОННЫЙ газ, поверхностное сгущение теплоемкости. 920
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ исследование структуры каолитита. 1017
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ растворов нитро- и полинитрофенолов в жидком аммиаке. 461
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ системы пиридин — вода. 747
ЭНЕРГИЯ возбуждения систем с сопряженными двойными связями и гетероатомами. 549
ЭНТРОПИЯ ионов в кристалле. 1271
ЭНТРОПИЯ неорганических соединений, применимость аддитивных схем для расчета ее. 847
ЭНТРОПИЯ химической связи. 1002
ЭТИЛЕНА окись, термодинамические функции. 801

СОДЕРЖАНИЕ XXII ТОМА

ВЫПУСК 1

Н. М. Гонштейн. I. Упрощенный метод расчета частот колебаний углеродной цепочки 3
Н. М. Гонштейн. II. Приближенное вычисление частот колебаний спиртов, эфиров и аминов 11
С. И. Рыскина. Расчет частот и интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул. II. Диметилэфир, меркаптан 21
Я. Б. Зельдович. К теории распространения пламени 27
Г. Х. Курбангалина. Предельные диаметры устойчивой детонации смеси перекиси водорода с метиловым спиртом и хлорной кислоты с этиловым спиртом 49
Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов. О величине предельного тока на вращающемся электроде 53
Д. А. Поспехов. К вопросу о связи между вязкостью и электропроводностью в растворах солей 59
В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая. О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах 69
Д. С. Каменецкая. Зависимость типа диаграмм состояния бинарных сплавов от молекулярного взаимодействия 81
А. Ф. Беляев. Температура кипения и теплота испарения некоторых вторичных взрывчатых веществ 91
А. Грановская и А. Любимов. Измерение малых давлений пара при высоких температурах. I. Давление пара висмута 103
О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова. Адсорбционные свойства и структура адсорбентов. 2. Адсорбция из растворов активным углем в широком интервале концентраций 107
З. В. Волкова. Флотируемость твердых тел и флотационное соответствие 121

ВЫПУСК 2

М. А. Ковнер. О валентных состояниях атома углерода. 129
М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев. Адсорбируемость и физико-химические свойства парообразных веществ. II. Закономерности в свете потенциальной теории адсорбции 133
М. Б. Нейман и В. А. Шушунов. Кинетический метод физико-химического анализа. II. Кинетика реакции оловянно-натриевых сплавов с парами бромистого этила 145
В. А. Шушунов и Ю. А. Шляпников. Кинетический метод физико-химического анализа. III. Кинетика реакции тройных сплавов Na-Pb-Mg с парами хлористого этила 157
М. Б. Нейман и В. А. Шушунов. Кинетический метод физико-химического анализа. IV. Кинетика реакции тройных сплавов Na — Pb — K с парами хлористого этила 161
В. А. Шушунов и З. Зоузолкова. Кинетический метод физико-химического анализа. V. Кинетика окисления бинарных органических систем 167
М. Б. Нейман и Х. М. Рубина. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XVIII. Влияние конвекции на скорость распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом 171
Л. Апельбаум и М. Темкин. Окисление аммиака на сетках из платины и платино-родиевого сплава. I 179
Л. Апельбаум и М. Темкин. Окисление аммиака на сетках из платины и платинородиевого сплава. II 195
Г. М. Панченков. Кинетика газовых химических реакций в потоке . . 209
А. Г. Ваграмян. Новый метод исследования поляризационных кривых 217
Н. Д. Томашов и М. А. Тимонова. Электрохимическое исследование процессов коррозии металлов в растворах этиленгликоля . . . . . 22[illegible]
Е. Н. Гапон. Теплота гидратации ионов щелочных металлов и галогенов 25[illegible]
Б. К. Семенченко и М. И. Шахнаронов. Проверка общего уравнения растворимости . . . . . 24[illegible]
Т. А. Попова. Опыты построения изотерм в конденсированных системах 25[illegible]
Т. А. Попова. О возможности критерия для распознавания типов кристаллизации 261

ВЫПУСК 3

Н. Г. Ярославский. Применение метода дифференциальных спектров в близкой инфракрасной области для обнаружения междумолекулярного взаимодействия некоторых ароматических соединений 265
М. Е. Дяткина. О количественном соответствии методов молекулярных орбит и валентных структур 275
А. Е. Штандель. Явление отставания возбуждения внутренних степеней свободы при химических реакциях 289
Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова. Парахор и структура эфиров борной кислоты 303
Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория промотирования и отравления ионных катализаторов 311
Н. Н. Шишкина. Окислительно-восстановительный потенциал проявителя и скорость проявления при различных температурах. 331
А. С. Предводителев. О некоторых инвариантных количествах в теории теплопроводности и вязкости жидкостей 339
М. Смирнов. Контактная разность потенциалов между ртутью и амальгамой кадмия 349
В. А. Плесков. Электродные потенциалы в ацетонитриле 351
Г. Ф. Лесохина, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий. Адсорбция из растворов на пористых адсорбентах 363
М. Товбин и Е. Шлосберг. Влияние мономолекулярных слоев на скорость испарения растворов 379
Н. И. Лебедь. Влияние электролитов на высаливание амилового спирта 387
О. Н. Трапезникова. Оптический метод исследования процессов, происходящих при растяжении пленок полистирола и определение фотоэластической константы 399

ВЫПУСК 4

С. С. Уразовский и Б. Д. Луфт. О металлизации жидкого селена 409
С. С. Уразовский и И. А. Щербаков. О молекулярной полиморфии. 1 О молекулярной полиморфии и монохлоруксусной кислоты . . . 417
А. С. Фоменко и Е. А. Садовникова. Стабильность водородных атомов в свободном трифенилметиле 423
К. С. Зарембо и Я. Б. Зельдович. Исследование структуры бунзеновского пламени. 427
Т. Ивановская и И. Мочан. Диссоциация водорода на чистом и торированном вольфраме 439
В. Б. Фальковский и М. Я. Каган. Кинетика гомогенного распада ацетона до кетена в присутствии водяного пара 445
В. В. Воеводский. К вопросу об ускорении медленной реакции окисления водорода парами воды 457
П. М. Дыхно и А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения и электропроводность растворов нитро- и полинитрофенолов в жидком аммиаке . . 461
Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения растворов нитро- и полинитрофенолов в безводном гидразине 475
Г. Брауде. Н. Шурмовская и Б. Брунс. Кинетика и механизм каталитического гидрирования окиси углерода. 1. Методика приготовления металлических катализаторов из их окислов и оперирование с ними без соприкосновения с воздухом 483
Г. Брауде и Б. Брунс. Кинетика и механизм каталитического гидрирования окиси углерода. II. Об образовании карбида железа при гидрировании окиси углерода на железном катализаторе 487
В. К. Семенченко и П. П. Пугачевич. Растворимость металлов и обобщенный момент 495
Б. Н. Афанасьев. Об окислительно-восстановительном потенциале хлорамина и механизме окисления им 499
М. К. Щепникова и И. А. Коршунов. Восстановление пиридина, хинолина и производных хинолина на ртутном капельном электроде . 503
С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов. Перенапряжение водорода на порошковом железном электроде 513
С. В. Карпачев, В. П. Кочергин и Е. Ф. Иордан. Исследование электрокапиллярных явлений на амальгамах олова и висмута . . . 521
А. Грановская и А. Любимов. Измерение малых давлений пара при высоких температурах. II. Давление пара олова 527

ВЫПУСК 5

А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский. Спектры поглощения растворов ароматических нитросоединений в растворителях с подвижным атомом водорода 529
А. Г. Лесник. О направленных валентностях 541
М. Дяткина. Энергия возбуждения систем с сопряженными двойными связями и гетероатомами. 549
В. Кондратьев, Л. Кармилова и К. Кондратьева. О механизме холоднопламенного горения 561
А. М. Самарин и Л. А. Шварцман. Кинетика выгорания марганца, кремния и серы из расплавленного железа 565
В. Левич. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. I. Реакции, протекающие на границе раздела твердое тело — жидкость 575
Г. М. Бартенев. К теории аномальных явлений вблизи точек плавления 587
А. И. Голубев. Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов 591
Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, В. В. Киселев и О. А. Лихачева. Влияние условий приготовления на структуру силикателя 603
О. Есин. Влияние кремнекислоты на равновесие жидкого железа с простейшими основными шлаками 617
Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман. Комплексообразование и твердые растворы в тройной системе фторидов калия, рубидия и магния . . . 625
В. А. Соколов. Вид кривой растворимости вблизи точки превращения твердого вещества 633
К. Познер. Трехкомпонентные водные растворы, насыщенные смешанными кристаллами солей, весьма разбавленные в отношении одного из компонентов 637

ВЫПУСК 6

М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XIX. Область распространения холодного пламени в смесях этилового эфира с воздухом 641
М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XX. Фундаментальная скорость распространения холодного пламени в смесях этилового эфира с воздухом 647
С. З. Рогинский. Отравление катализаторов блокировкой. 655
С. З. Рогинский. Блокировка катализаторов при согласованном размещении контактного яда. 669
Б. В. Эршлер. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. I. Теория поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами 683
В. С. Даниель-Бек. К вопросу о поляризации пористых электродов. I. О распределении тока и потенциала внутри электрода. 697
В. Левич. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. II. Реакции, протекающие на границе раздела твердое тело — жидкость при турбулентном течении 711
В. Левич. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. III. Реакции, протекающие на границе раздела жидкость — газ. 721
А. Д. Погорелый. Термическая диссоциация сульфидов цинка и кадмия. 731
Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев. Электропроводность системы пиридин — вода. 747

Дискуссия

Я. И. Френкель. К теории поверхностного натяжения металлов. 753
А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий. К теории поверхностного натяжения металлов (Ответ Я. И. Френкелю). 757
М. И. Темкин. О статье А. Ф. Капустинского, П. А. Маколкина и Л. И. Кристалика «Химическое сродство селена к водороду и энергетика элементов шестой группы системы Менделеева». 759
А. Ф. Капустинский. Ответ на статью М. И. Темкина. 761
М. И. Темкин. Об ответе А. Ф. Капустинского. 763

Библиография

А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. (Н. А. Прилежаева). 765

ВЫПУСК 7

А. Т. Вартанян. Полупроводниковые свойства органических красителей. 1. Фталоцианины 769
Ю. К. Юрьев, В. М. Татевский и И. П. Грагеров. Спектры комбинационного рассеяния тиофана и его гомологов 783
И. Г. Полоцкий. О люминесценции жидкостей в ультразвуковом поле . 787
Л. Глуховская и Б. Брунс. Образование гидратов двуокиси марганца при каталитическом окислении водорода 793
А. И. Наумов. Кинетика каталитической изомеризации окиси этилена в ацетальдегид 797
И. Годнев и В. Морозов. Термодинамические функции окиси этилена 801
М. Лошкарев и А. Крюкова. О природе низкого предельного тока при разряде ионов олова 805
М. Лошкарев и А. Крюкова. Влияние концентрации поверхностно-активных веществ на предельный ток при катодном осаждении олова . . 815
Л. Н. Хитрин. Влияние давления на скорость распространения пламени окиси углерода 823
В. В. Ипатьев, В. П. Теодорович, А. П. Бресткин, В. С. Артемович. Исследование в области сверхвысоких давлений. I. Равновесие между жидкой и паровой фазами в системе водород— бензол при давлениях до 3000 атм. 833
В. А. Киреев. Об условиях применимости аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений 847
Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон. Хроматографическая обменная адсорбция ионов. I. Теория обменно-ионной хроматограммы 859
Я. П. Гохштейн. О диффузии электролитов и о методике вычисления коэффициента диффузии ионов, составляющих соль 871
З. В. Волкова. Сепарация твердых тел в поле тяжести в подвижной и неподвижной среде 885

ВЫПУСК 8

П. П. Шорыгин. Исследование спектров комбинационного рассеяния производных нафталина 897
Т. С. Гликман, Б. Я. Даин, Б. Ф. Куцая. Фотохимические реакции окисления-восстановления в растворах электролитов. Спектры поглощения растворов перхлората железа в этиловом спирте 906
А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин. Диэлектрическая поляризация бинарных систем 913
А. Х. Брегер. Правила Этвеша и поверхностное сгущение теплоемкости электронного газа 920
Т. Борисова, Б. Эршлер и А. Фрумкин. Определение нулевых точек твердых металлов по измерениям емкости двойного слоя 925
Н. М. Чирков и С. Г. Энтелис. Различия в формальной кинетике высоко- и низкотемпературного окисления этана. I. Кинетика реакции медленного окисления этана при температурах до 400° С 930
А. М. Маркевич. Роль поверхности в термической реакции хлора с водородом 941
Н. А. Шишаков. О текстуре кристаллов γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, возникающих при коррозии железа 953
П. Д. Данков и Н. А. Шишаков. Электронографическое исследование величины кристаллов железа и толщины образующихся на них оксидной пленки 956
Г. Ф. Лесохина, О. М. Подуровская, К. А. Гольберт. Адсорбция смеси паров на пористых адсорбентах 961
Г. Ф. Лесохина, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий. Адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидкостей 968
М. Г. Воронков. Поверхностное натяжение и парахоры винилалкиловых эфиров 975
Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон. Хроматографическая обменная адсорбция ионов. II. Описание обменно-ионных хроматограмм 979
В. И. Классен. Влияние на флотацию минералов газов, выделяющихся из раствора 991
Е. Н. Васенко. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. II. Коэффициенты активности хлоридов калия, рубидия и цезия в формамиде 999
Н. И. Кобозев. О некоторых правильностях в энтропии химической связи 1002

ВЫПУСК 9

З. Г. Пинскер, Е. Л. Ланидус и Л. И. Татаринова. Электронографическое исследование структуры каолинита 1017
П. Хомиковский и С. Медведев. Механизм эмульсионной полимеризации. 1. Полимеризация винилцианида в водных растворах 1027
С. С. Уразовский, Л. С. Палатник и Б. Д. Луфт. О механизме металлизации стеклообразного селена в азотсодержащих соединениях 1034
К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская. Толщина элементарных слоев роста на грани кристаллов по данным микроинтерферометрических измерений 1030
А. В. Киселев и Н. Н. Микос. Определение поверхности адсорбционной пленки на пористых адсорбентах. I. 1043
Б. П. Бернаг и В. В. Серпинский. Адсорбция паров на кристаллических адсорбентах 1058
Г. Г. Девятых, А. В. Памфилов, Г. Л. Старобинец. Адсорбционные слои в неводных системах. II. Спирты на границе дифениламин — воздух 1072
М. Темкин. Энергия активации разряда ионов водорода. 1081
Л. В. Никитин. Звукоэлектрохимические явления 1090
К. М. Горбунова и А. И. Жукова. Осциллографическое исследование потенциала катода при росте нитевидного кристалла серебра . . . 1097
М. С. Барвинок. Спектрофотометрическое исследование кобальто(II) — галогенидных комплексов 1100
Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм. Полярографическое определение потенциалов разложения хлоридов потенциалов разложения хлоридов металлов в расплавленном $AlCl_3$ — NaCl как растворителе 1108
И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова. Фазовые и объемные соотношения в системах жидкость — газ при высоких давлениях 1116
В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид. О теплотах испарения бинарных смесей. I 1126
В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид. О теплотах испарения бинарных смесей. II 1135

Дискуссия

А. Г. Стромберг. К вопросу о теории вязкости жидкостей 1146
Г. М. Панченков. Ответ на статью А. Г. Стромберга «К вопросу о теории вязкости жидкостей» 1149

ВЫПУСК 10

Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский. Кристаллическое строение динитронафталинов. III. Определение структуры кристалла 1,5-динитронафталина 1153
Г. В. Троицкий. О спектрах поглощения полиенов. Зависимость между структурой и положением максимума абсорбции 1164
Е. Пуцейко. Фотоэлектрическая чувствительность фотографических сенсибилизаторов 1172
Х. С. Багдасарьян. Фотополимеризация виниловых соединений. III. Фотополимеризация метилакрилата 1181
В. В. Воеводский и В. Л. Тальрозе. Влияние добавок воды и размеров реакционного сосуда на второй предел воспламенения смеси водорода с кислородом 1192
А. А. Леонтьева. Исследование линейной скорости кристаллизации в системе альбит — анортит — диопсид $Na_2O \cdot Al_2O_3 6SiO_2$ — $CaOAl_2O_3 2SiO_2$ — $MgOCaO2SiO_2$ 1205
С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов. Пассивация железа и катодное восстановление гидрата закиси железа 1214
А. Н. Харин и Ц. Н. Протасов. Поглощение веществ зерненым углем из тока раствора 1219
Г. Л. Старобинец, А. В. Памфилов, Г. Г. Девятых, Г. А. Лазерко. Адсорбционные слои в неводных системах. III . . 1240
Я. Б. Арон и Я. И. Френкель. К вопросу об устойчивости полимолекулярных пленок. I. О поверхностном давлении масляных полислоев 1246
Я. Б. Арон и М. В. Павлова. Капиллярные явления в каплях . . . 1251
В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов. Проверка общего уравнения растворимости. II 1256

В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид. О теплотах испарения бинарных смесей. III 1263
А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский. Энтропия ионов в кристалле и растворимость солей 1271

ВЫПУСК 11

З. В. Звонкова и Г. С. Жданов. Кристаллическая структура $Ag_{17}NO_{11}$ 1284
А. С. Давыдов. Учет неортогональности волновых функций в методе молекулярных орбит 1290
С. Самойлов и М. Дяткина. К вопросу о конфигурации полифенилов и трифенилметила 1294
В. И. Веселовский. Механизм фотоэлектрохимических процессов на Ag. Ag_2O-электроде 1302
Е. А. Шилов и А. И. Сляднев. Кинетика и механизм реакций активного хлора с органическими соединениями. Окисление муравьиной кислоты в кислых растворах. VII 1312
И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая и С. Д. Палевская. О равновесии образования тетрафтороборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот 1322
М. Товбин и А. Коненко. Кинетика нестационарных гетерогенных процессов. I. Кинетика и абсорбции кислорода водой 1331
К. Розенталь и Б. Эршлер. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. Разряд ионов ртути. Образование адсорбированного слоя хлора и кислорода на ртутном электроде. Образование окиси ртути. II 1344
С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская. Экспериментальная проверка теории пересыщения. III. Низкотемпературные окислительные реакции на закиси никеля 1360
В. И. Гольданский. Зависимость скорости гетерогенной каталитической реакции от количества катализатора 1374
А. Х. Борк и О. А. Маркова. Зависимость относительных адсорбционных коэффициентов от температуры и от величины и природы поверхности катализатора. 1381
А. Х. Борк. Свойства каталитических активных поверхностей на основании кинетики мономолекулярных реакций 1385
А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер. О двойном ионном слое на окисленном металле 1390
Е. А. Каневский. К теории электродного потенциала. Сущность электронного потенциала и вопрос о возможности вычисления абсолютного потенциала 1397
Б. Ф. Ормонт. Химическое соединение и фазы постоянного и переменного состава 1406

ВЫПУСК 12

П. П. Шорыгин. Спектры комбинационного рассеяния и особенности строения ароматических соединений 1408
Л. А. Блюменфельд. Интерпретация спектра поглощения нафталина и спектра поглощения дипроизводных нафталина. 1419
В. И. Веселовский. Сенсибилизационный механизм фотоэлектрохимического процесса на Zn-ZnO-электроде 1427
А. Б. Налбандян. К механизму фотохимического окисления метана . 1443
Н. Н. Мейман. К теории концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде. I 1454
В. С. Багоцкий. К теории концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде 1466
А. Б. Здановский. Новый метод расчета растворимостей электролитов в многокомпонентных системах. I 1478
А. Б. Здановский. Новый метод расчета растворимостей электролитов в многокомпонентных системах. II 1486
А. Т. Вартанян. Периодические явления при электроосаждении металлов 1496
Н. Н. Лебедев. О механизме каталитического действия хлористого алюминия. (Реакция Фриделя и Крафтса.) 1505

Дискуссия

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова. Письмо в редакцию. . . . 1511
А. Л. Хейн. О теории вязкости жидкостей Г. М. Панченкова 1513

РН